

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86113835.2

22 Anmeldetag: 06.10.86

51 Int. Cl. 4: C07D 295/18, C07D 317/30,
C07D 319/06, C07D 265/30,
C07D 249/08, C07D 231/12,
C07D 233/61, C07D 207/337,
C07D 339/08, C07F 9/145,
C07F 7/18

16

30 Priorität: 09.10.85 DE 3536029
26.11.85 DE 3541718
07.05.86 DE 3615447

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.04.87 Patentblatt 87/18

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

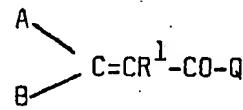
71 Anmelder: CELAMERCK GmbH & Co. KG
Binger Strasse 173
D-6507 Ingelheim am Rhein(DE)

72 Erfinder: Curtze, Jürgen, Dr.
Rheingaublick 6
D-6222 Gelsenheim-Johannisberg(DE)
Erfinder: Pleper, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.
Kapellenweg 5
D-7950 Biberach an der Riss/Riss 1(DE)
Erfinder: Nickl, Josef, Dr. Dipl.-Chem.
Silcherstrasse 8
D-7950 Biberach an der Riss 1(DE)
Erfinder: Becher, Heinz-Manfred, Dr. Chem.
Pfarrer-Heberer-Strasse 5
D-6530 Bingen am Rhein(DE)
Erfinder: Albert, Guido, Dr. Dipl.-Ing. Arg.
Volkheimer Strasse 4
D-6551 Hackenheim(DE)
Erfinder: Drandarevski, Christo, Dr.
Boehringer Strasse 8
D-6507 Ingelheim am Rhein(DE)
Erfinder: Lust, Sigmund, Dr.
Klappacher Strasse 2 F
D-6100 Darmstadt(DE)
Erfinder: Schröder, Ludwig, Dr. Dipl.-Chem.
Frankenstrasse 7
D-6507 Ingelheim am Rhein(DE)

EP 0 219 756 A1

54 Neue Acrylsäureamide.

57 Die neuen Verbindungen der Formel

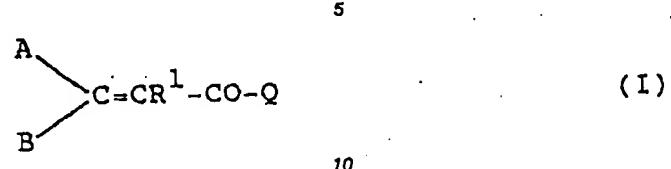


(A, B, R¹ und Q sind in der Beschreibung definiert)
können nach üblichen Methoden hergestellt und
als Mikrobizide, insbesondere gegen phytopatho-
gene Pilze, verwendet werden.

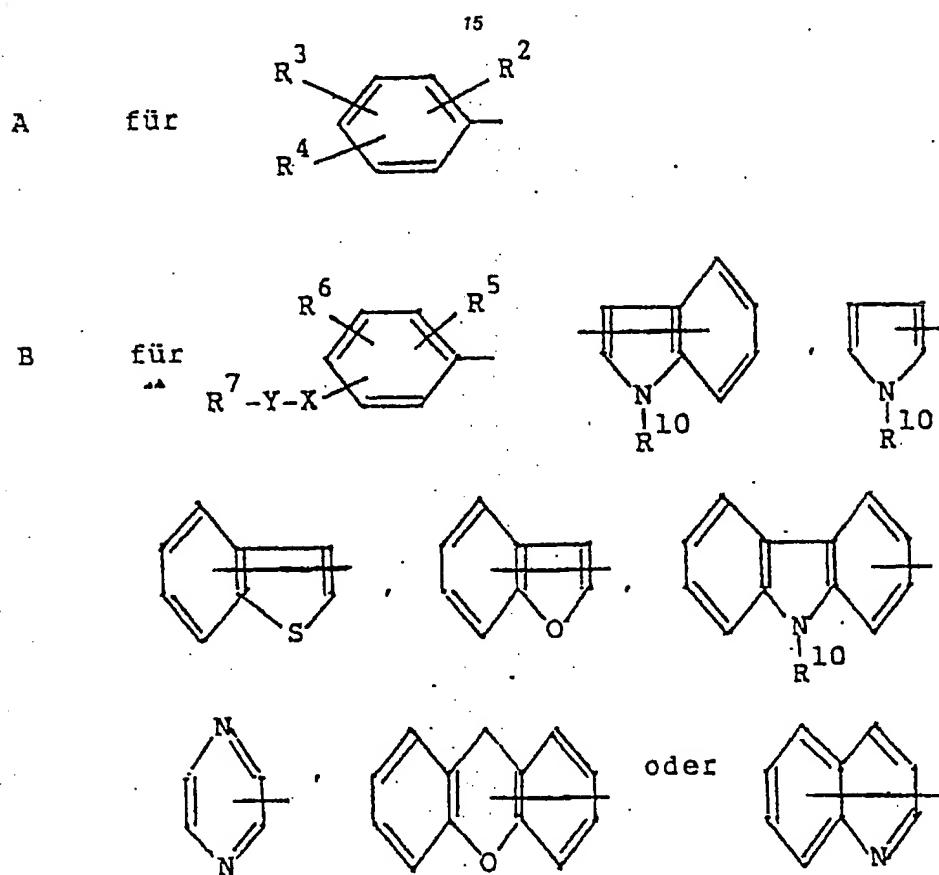
Neue Acrylsäureamide

Die Erfindung betrifft neue Acrylsäureamide, ihre Herstellung und ihre Verwendung als mikrobielle Mittel.

Die neuen Acrylsäureamide haben die Formel

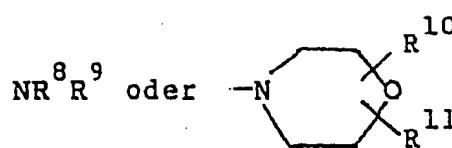


in der



R¹ für Wasserstoff; Halogen, Cyano oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht, 45

Q für



steht,

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ und R^6 , die gleich oder verschieden sein können für Wasserstoff; Halogen; Nitro; Cyano; Carboxy; Hydroxy; C_1C_2 -Alkoxy carbonyl; $\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$; $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$; $\text{NR}^{10}\text{-CO-R}^{11}$;

oder für die folgenden gegebenenfalls substituierten Reste:

C_1C_2 -Alkyl, C_1C_2 -Alkoxy, C_1C_2 -Alkyl-S(O)p (mit p = 0, 1, 2), C_1C_2 -Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenyl-S(O)p (mit p = 0, 1, 2) stehen,

R^8 und R^9 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff;

die folgenden gegebenenfalls substituierten Reste:

C_1C_2 -Alkyl, C_1C_2 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, C_1C_2 -Alkenyl, C_1C_2 -Alkinyl oder Alkoxyalkyl stehen,

R^{10} und R^{11} , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, Benzyl, Phenyl oder C_1C_2 -Alkyl, als Substituenten in Hetaryl oder Hetaryloxy auch für Halogen, Amino oder Mono-oder Diniiederalkylamino stehen, oder gemeinsam für $-(\text{CH}_2)_x$ - oder $-(\text{CH}_2)_x$ -,

X-Y für eine Einfachbindung;

$-\text{O}-$; $-\text{S}(\text{O})\text{p}$ -(mit p = 0, 1, 2); $-\text{CONR}^{10}-$; $-\text{NR}^{10}\text{CO}-$; $\text{NR}^{10}\text{CONR}^{10}$; $-\text{N}=\text{N}-$; $-\text{CHR}^{10}-\text{S}(\text{O})\text{p}-$; $-\text{CHR}^{10}\text{O}-$; (mit p = 0, 1, 2); $-\text{SO}_2\text{NR}^{10}-$; $-\text{N}=\text{CH}-$; $-\text{C}_n\text{H}_m$ -(mit n = 1 bis 10); $-\text{CH}=\text{CH}-$; $-\text{NR}^{10}\text{CSNR}^{11}-$; $-\text{NR}^{10}\text{N}-$; $\text{R}^{10}\text{N-CHR}^{11}-$; $-\text{CHR}^{10}\text{NR}^{11}-$; $-\text{O-CHR}^{10}-$; $-\text{S}(\text{O})\text{p-C}$ HR^{10} -(mit p = 0, 1, 2); $-\text{NR}^{10}\text{SO}_2$ -oder $-\text{OSO}_2-$; $-\text{O}_2\text{SO}-$; $-\text{O}_2\text{S-NR}^{10}-$; $-\text{C}=\text{C}-$; $-\text{S-S-}$; $-\text{CHOH}-$; $-\text{CO}-$;

10 >C=CH_2 ; >C=CH-COOH ; $-\text{NH-NH-}$; $-\text{N}(\text{O})=\text{N-}$; $-\text{CH}=\text{O}-\text{CH-}$; $-\text{N}(\text{R}^{10})-\text{N}=\text{CH-}$; $-\text{N}(\text{R}^{10})-\text{NH-CO-}$; $-\text{NH-CH=CH-}$; $\text{>CH-C}_6\text{H}_5$; $-\text{COCH}_2\text{O-}$; $-\text{CO-CH}_2\text{S-}$; $-\text{COCH}_2\text{NR}^{10}-$; $-\text{OCH}_2\text{CO-}$; $-\text{SCH}_2\text{CO-}$; $-\text{CH=N-}$; $-\text{NR}^{10}\text{CH}_2\text{CO-}$; $-\text{CH=NO-}$; $-\text{C}_6\text{H}_5\text{O-CONR}^{10}$; $-\text{CH}_2\text{O-CO-}$; $-\text{S-CH}_2$; $-\text{CH}_2\text{CO-}$; $-\text{CO-O-}$; $-\text{O-CO-}$; $-\text{CO-S-}$ oder $-\text{S-CO-}$ steht;

15 R^7 für Wasserstoff; $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$; $\text{PO}(\text{OR}^{10})(\text{OR}^{11})$; $-(\text{CH}_2)_q\text{CO-O-R}^{10}$ (mit q = 0, 1, 2, 3); Cyano; $\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$; $\text{SO}_2\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$;

20 Tri-Niederalkyl-silyl; bis zu zweifach durch R^{10} und R^{11} substituiertes Hetaryl oder Hetaryloxy; [(1-Formylamino-2,2,2-trichlor)ethyl]amino; 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(morpholin-4-yl)-prop-1-en-3-on;

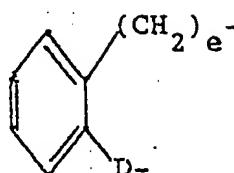
25 die folgenden gegebenenfalls substituierten Reste:

30 Phenyl, Alkyl mit bis zu 12 C-Atomen gegebenenfalls auch durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen, Cycloalkyl, gegebenenfalls auch durch Sauerstoff und/oder Schwefelatome und/oder Stickstoff unterbrochen, phenylsubstituiertes C_1C_2 -Alkyl, C_1C_2 -Alkenyl, C_1C_2 -Alkinyl, C_1C_2 -Cycloalkenyl oder Naphthyl steht,

35 35 wenn X-Y für eine Einfachbindung steht, können R' und R'' außerdem gemeinsam für eine vicinale gegebenenfalls mehrfach substituierte Brücke der Formel

40 $-(\text{CH}_2)_n\text{E-}$ -(mit n = 2, 3), $-(\text{CH}=\text{CH})\text{D}$ oder

45



mit $e = 0$ oder 1)

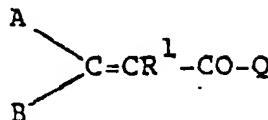
stehen;

wobei

E für CH_2 ; O; S oder NR^{10}

D für CH_2 ; O; S; NR^{10} ; $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ - oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ steht.

5 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel

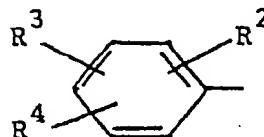


(I)

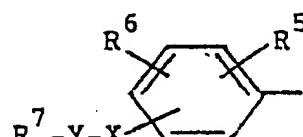
in der

75

A für



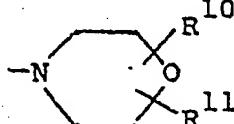
B für



oder gegebenenfalls substituiertes p-Biphenylyl,

R¹ für Wasserstoff; ferner auch für Halogen, Cyan oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht, Q für

NR⁸R⁹ oder



steht, wobei R⁸ und R⁹ insbesondere für C₁-C₄-Alkyl stehen, vor allem für R⁸ gleich Methyl und R⁹ gleich C₁-C₄-Alkyl, etwa Methyl, Ethyl, Propyl, und R¹⁰ und R¹¹ vor allem für Wasserstoff stehen,

R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁶, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff; Halogen; Nitro, Cyan; Carboxy; Hydroxy; C₁-C₄-Alkoxy carbonyl; CONR¹⁰R¹¹; NR¹⁰R¹¹; NR¹⁰COR¹¹

oder die gegebenenfalls substituierten Reste:

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-S(O)p; (mit p = 0, 1, 2); C₁-C₄-Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenyl-(SO)p-(mit p = 0, 1, 2) stehen,

45 R⁸ und R⁹, die gleich oder verschieden sein können für Wasserstoff;

die gegebenenfalls substituierten Reste:

50 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Cycloalkyl; Phenyl; Benzyl, C₁-C₄-Alkenyl, Propargyl oder Alkoxyalkyl stehen,

R¹⁰ und R¹¹, die gleich oder verschieden sein können, für

Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen.

55 Die bevorzugten Bedeutungskombinationen für X-Y und R⁷ sind:

a) wenn X=Y für eine Einfachbindung steht, ist	j) wenn X=Y für CH=CH steht, ist
R' gegebenenfalls substituiertes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl; gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl; gegebenenfalls substituiertes Naphthyl oder bis zu zweifach durch R ⁹ und R ¹¹ substituiertes Hetaryl oder Hetaryloxy oder PO(OR ⁹)(OR ¹¹); b) wenn X-Y für O oder S(O)p (mit p = 0, 1, 2) steht, ist	5 R' gegebenenfalls substituiertes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, Phenyl, Benzyl oder Naphthyl; k) wenn X-Y für NR ¹⁰ steht, ist
R' Wasserstoff oder substituiertes Alkyl mit bis zu 12 C-Atomen; gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl, Naphthyl; PO(OR ⁹)(OR ¹¹); COOR ¹⁰ mit R ¹⁰ ≠ H; gegebenenfalls substituiertes Pyridyl oder Tri-niederalkylsilyl; c) wenn X-Y für NR ¹⁰ CO steht, ist	10 R' PO(OR ⁹)(OR ¹¹); COOR ¹¹ (mit R ¹¹ ≠ H) gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Naphthyl oder C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl; l) wenn X-Y für R ¹⁰ NCHR ¹¹ ; O-CHR ¹⁰ oder S(O)pCHR ¹⁰ (mit p = 0, 1, 2) steht, ist
R' gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Naphthyl oder Cycloalkyl; durch R ¹⁰ und R ¹¹ bis zu zweifach substituiertes Hetaryl oder Hetaryloxy oder NR ¹⁰ R ¹¹ ; d) wenn X-Y für NR ¹⁰ CSNR ¹¹ oder NR ¹⁰ CONR ¹¹ steht, ist	15 R' substituiertes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl; PO(OR ⁹)(OR ¹¹) Tri-niederalkylsilyl; gegebenenfalls substituiertes C ₃ -C ₇ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl, Naphthyl oder bis zu zweifach durch R ¹⁰ und R ¹¹ substituiertes Hetaryl oder (CH ₂) _q COOR ¹⁰ (mit q = 0, 1, 2, 3); m) wenn X-Y für NR ¹⁰ SO ₂ oder O-SO ₂ steht, ist
R' Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl oder C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl oder NR ¹⁰ R ¹¹ ; bedeutet e) wenn X-Y für N=N steht, ist	20 R' gegebenenfalls substituiertes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl, C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl; NR ¹⁰ R ¹¹ ; bis zu zweifach durch R ¹⁰ und R ¹¹ substituiertes Hetaryl oder (CH ₂) _q COOR ¹⁰ (mit q = 0, 1, 2, 3); n) wenn X-Y für O-CO oder S-CO steht, ist
R' gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl; f) wenn X-Y für CHR ¹⁰ -NR ¹¹ ; -CHR ¹⁰ -O oder -CHR ¹⁰ S steht, ist	25 R' Wasserstoff; NR ¹⁰ R ¹¹ ; gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit bis zu 12 C-Atomen, Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl oder Naphthyl; o) wenn X-Y für CO-O oder CO-S, oder CONR ¹⁰ steht, ist
R' Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl oder Naphthyl; PO(OR ⁹)(OR ¹¹) oder COOR ¹⁰ (mit R ¹⁰ ≠ H); g) wenn X-Y für SO ₂ NR ¹⁰ steht, ist	30 R' substituiertes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl; gegebenenfalls substituiertes C ₃ -C ₇ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl oder Naphthyl. In den vorstehenden Definitionen können die Reste und Gruppen jeweils gleich oder verschieden sein, d.h. wenn einer der zuvor genannten Substituenten in einem bestimmten Molekül mehrfach vorkommt, kann die jeweilige Bedeutung im Rahmen der Definitionsbreite frei gewählt werden.
R' Wasserstoff; NR ¹⁰ R ¹¹ ; gegebenenfalls substituiertes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl oder C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl; h) wenn X-Y für N=CH steht, ist	35 Von den Resten in A (R ² , R ³ und R ⁴) bzw. von den Resten B (R ⁵ und R ⁶) bedeutet in der Regel nur einer Carboxy, C ₁ -C ₁₂ -Alkoxy carbonyl, CONR ¹⁰ R ¹¹ , NR ¹⁰ R ¹¹ , NR ¹⁰ -COR ¹¹ , C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenyl-S(O)p.
R' gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl oder Naphthyl; i) wenn X-Y für (CH ₂) _n (mit n = 1, 2, 3, 4) steht, ist	40 Mit Alkyl sind geradkettige oder verzweigte C ₁ -C ₁₂ -Alkyradikale oder aber als Niederalkyl die C ₁ -C ₄ -Alkyradikale gemeint und umfassen die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Iso-Propyl-, n-Butyl-, sek-Butyl-, tert-Butyl-, iso-Butyl-, sowie die Isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl- und Dodecylradikale.
R' Cyano; COOR ¹⁰ ; PO(OR ⁹)(OR ¹¹); NR ¹⁰ R ¹¹ ; gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl oder Naphthyl oder bis zu zweifach durch R ⁹ und R ¹¹ substituiertes Hetaryl;	45 Die vorstehende Definition gilt auch, wenn das Alkyradikal substituiert und/oder Bestandteil einer Alkoxyalkyl-, Alkoxy carbonyl-, Carbamoyl-, Alkoxy-, Alkylothio-, Alkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-,

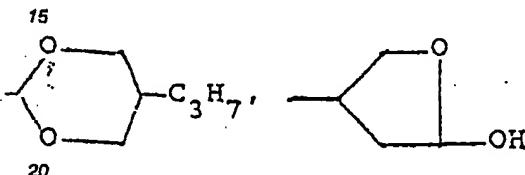
Monoalkylamino-, Aralkyl-, Alkyliothiomethyl-, Dialkylaminogruppe ist oder das Alkyradikal als Substituent an ein aromatisches, heterocyclisches oder carbocyclisches System gebunden ist.

Unter substituiertem Alkyl sind Alkyradikale zu verstehen, die ein oder mehrfach mit Hydroxy, Alkoxy, Mercapto, Halogen, Alkyliothio, Nitro, Cyano oder Amino, Mono- oder Di-niederalkylamino substituiert sind. Bevorzugt sind Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Cyano; hervorzuheben ist die Trifluormethyl und die Trichlormethylgruppe, ferner $\text{CCl}_3 = \text{CHCl}$.

Halogene sind Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom und in zweiter Linie Jod.

5 $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl sind Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopantan, Cyclohexan und Cycloheptan. Bevorzugt ist Cyclopropan, Cyclopantan und Cyclohexan.

10 Die Cycloalkylgruppen sind vorzugsweise unsubstituiert oder bis zu dreifach durch Alkyl, Halogen (bevorzugt Fluor, Chlor), Hydroxy, Oxo oder Amino substituiert. Durch Sauerstoffatome unterbrochene Cycloalkylgruppen sind z.B.



Substituiertes Phenyl oder substituiertes Naphthyl sind vorzugsweise bis zu dreifach durch Halogen, $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Alkyl, Alkyliothio oder Alkoxy, Nitro, Cyano, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Halogenalkyl, Halogenalkylthio, Halogenalkoxy, Carboxy oder Alkoxy carbonyl substituierte Systeme.

Mit "Hetaryl"-Gruppen sind vor allem N-Heterocyclen gemeint, die über ein Ringstickstoffatom oder auch über ein C-Atom an das Verbindungsglied X -Y gebunden sind. Hetaryl umfaßt neben

aromatischen auch ganz oder teilweise hydrierte Verbindungen, ferner kondensierte Systeme, die Benzolringe enthalten, z.B. Pyrazolyl-, Pyrazinyl-, Imidazolyl-, 1,2,4-Triazolyl-, Morpholinyl-, Piperidinyl-, Pyrrolyl-, Pyrrolidinyl-, 2,5-Dioxopyrrolidinyl-, 1,3-Isoindoldionyl- und Pyridinylradikale sowie von Indol, Benzofuran, Chinolin oder Benzothiophen abgeleitete Reste.

30 Weitere Hetaryl-Gruppen sind beispielhaft durch die nachstehenden Formeln dargestellt:

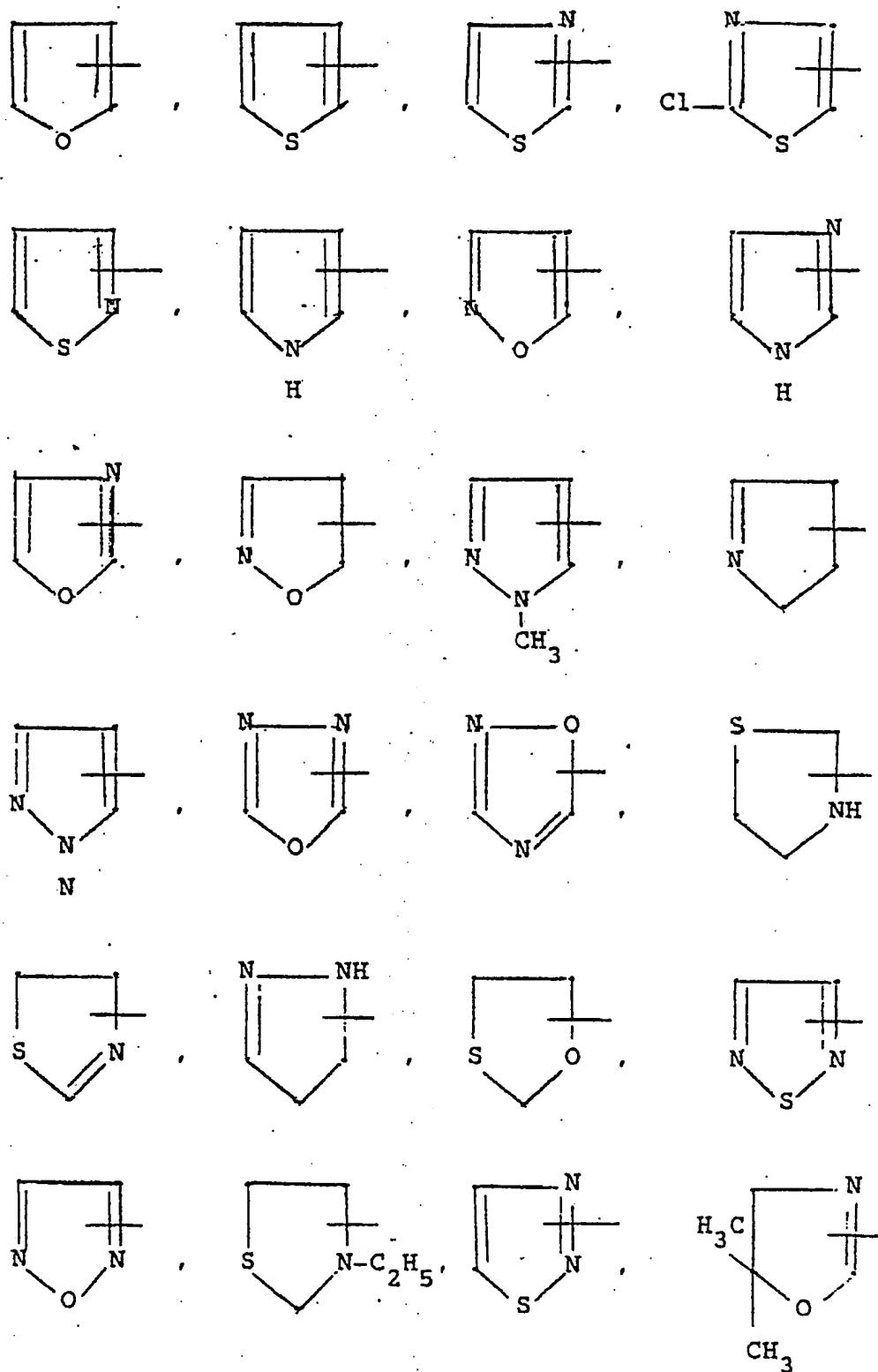
35

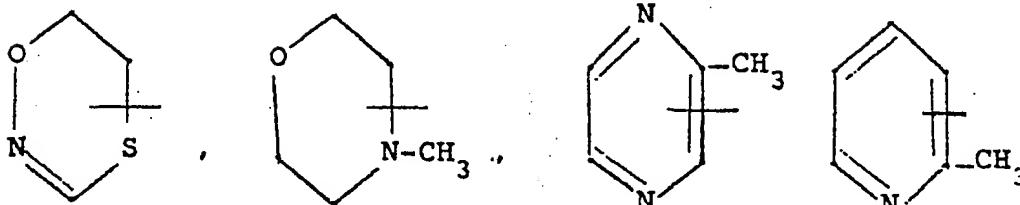
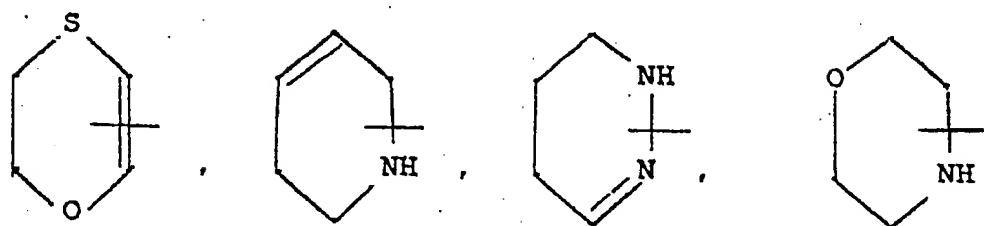
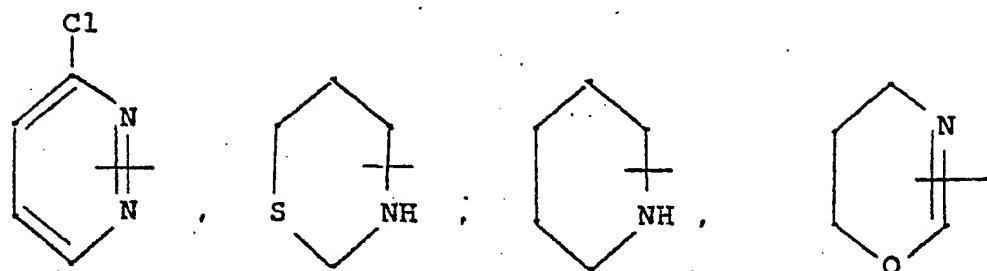
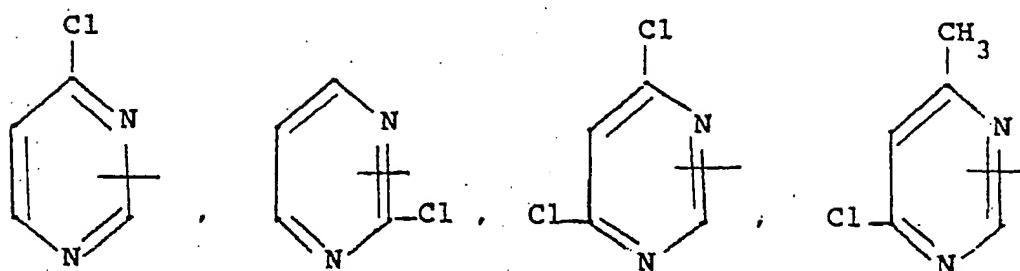
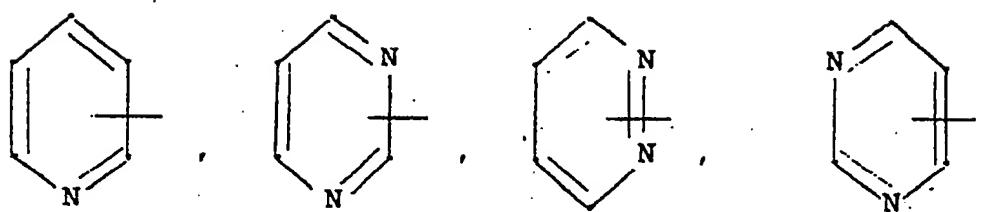
40

45

50

55





Die an die Phenylradikale A und B gebundenen Substituenten sind vorzugsweise (mit Ausnahme der an das Brückenglied X-Y gebundenen Substituenten) Halogen, Nitro, Amino, Methylthiomethyl, Methoxymethyl, Methylthio, Methoxy, Cyanomethyl, Ether, Ethylthio, C-C-Alkyl, Acetamido, Methylamino und Dimethylamino.

Die Substituenten sind vorzugsweise in meta oder para-Stellung an die beiden Phenylringe A

50 und B gebunden. Als bevorzugtes Substitutionsmuster für den Ring A seien neben dem unsubstituierten System genannt: 3,4-Dimethoxy, 3-Ether-4-methoxy, 3-Chlor-4-methoxy, 3,5-Dichlor-4-amino, 3-Brom-4-methoxy, 3-Methyl-4-methoxy, 3-Ethyl-4-methoxy, 3-Propyl-4-methoxy, 3-Brom-4-dimethylamino, 3,4-Dimethyl, 3-Amino-4-methoxy, 3-Acetamido, 3-Acetamido-4-methoxy, 3-Acetamido-4-ch-

lor, 3,5-Dimethyl-4-methoxy, 4-Methoxy, 4-Ethoxy, 3-Methoxy-4-methyl und 3-Brom-4-amino.

Der Rest Q leitet sich bevorzugt von folgenden Aminen ab:

5 Dimethylamin, Diethylamin, Methylethylamin, Methylpropylamin, Methylbutylamin, Morphin, 2-Methyl-morpholin, 2,6-Di-methylmorpholin, N-(2-Hydroxyethyl)-N-Methylamin, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethylamin.

Sind A und B in der Formel I verschieden, so können die Verbindungen der Formel I als cis-/trans-Isomere vorliegen. Die Formel I umfaßt in

diesem Fall sowohl die einzelnen Isomeren als auch Gemische der cis- und der trans-Verbindung.

Des weiteren können die Reste A bzw. B in ihrer freien Drehbarkeit um die Achse der Einfachbindung aufgrund sterischer oder sonstiger Sekundärwechselwirkungen beeinträchtigt sein; derartige Effekte können Atropisomerie hervorrufen. Die Erfindung umfaßt somit auch die atropisomeren Strukturen von (I).

10 Einige typische Verbindungen gemäß der Erfindung sind in den nachstehenden Tabellen aufgeführt.

15

20

25

30

35

40

45

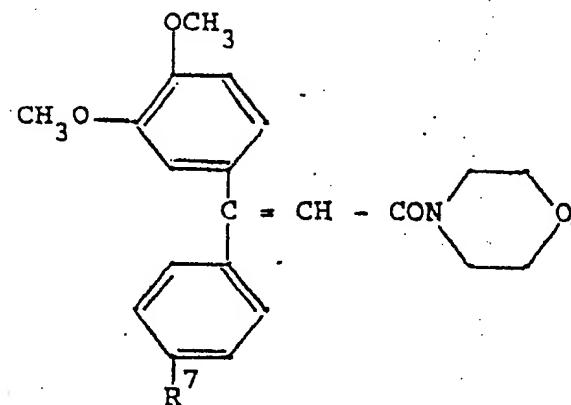
50

55

10

T A B E L L E A

Verbindungen der Formel



(Formel I, XY gleich Einfachbindung)

Nr.

R⁷

1	-n-C ₃ H ₇
2	-n-C ₄ H ₉
3	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅
4	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
5	-n-C ₅ H ₁₁
6	-n-C ₆ H ₁₃
7	

5

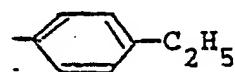
10

15

Nr.

R⁷

8



9



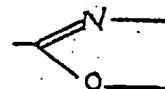
10



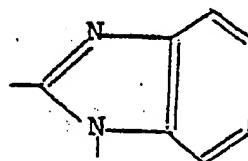
11



12



13



45

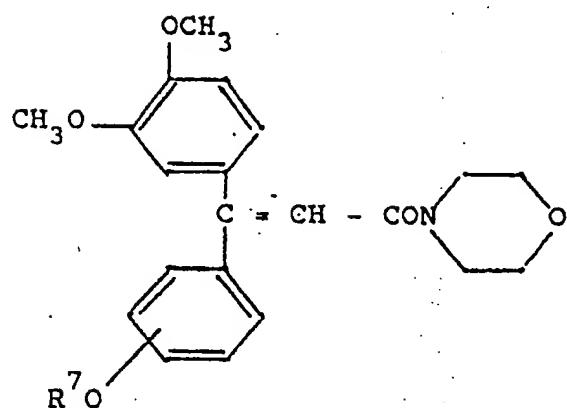
50

65

12

T A B E L L E B

Verbindungen der Formel



(Formel I, XY gleich -O-)

Nr.	R ₇	Position von OR ⁷
1	-n-C ₄ H ₉	4
2	-n-C ₅ H ₁₁	4
3	-CCl=CHCl	4
4		4
5		4
6		4
7		4
8		4

5

10

15

20

Nr.

R₇Position von OR⁷

9



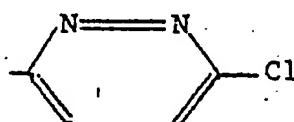
4

10



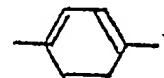
3

11



4

12



3

40

45

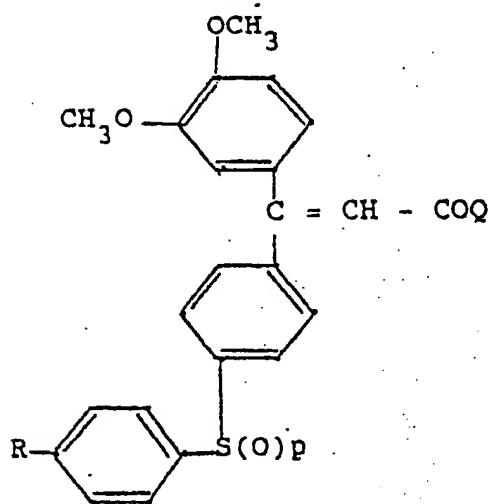
50

55

14

T A B E L L E C

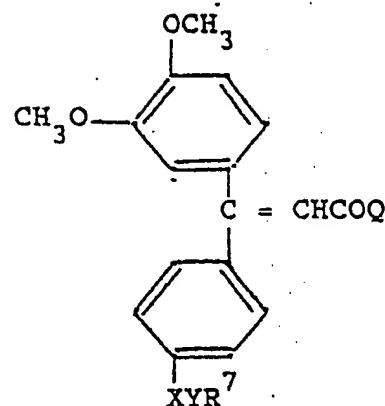
Verbindungen der Formel



Nr.	R	P	Q
1	Cl	O	$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2$
2	Br	O	$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2$
3	Cl	O	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
4	Cl	1	"
5	Cl	2	"
6	Cl	1	$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2$
7	Cl	2	$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2$

T A B E L L E D

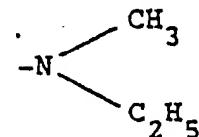
Verbindungen der Formel



Nr.

R⁷-YX-

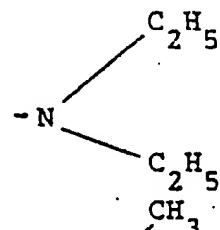
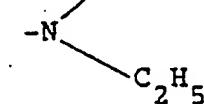
Q

1 C₆H₅-2 C₆H₅-N=N-3 C₆H₅-CH₂O-

"

4 C₆H₅-OCH₂-

"

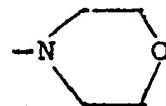
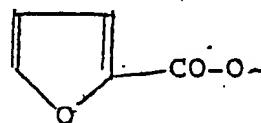
5 C₆H₅-N=N-6 C₆H₅-CH₂O-

Nr.

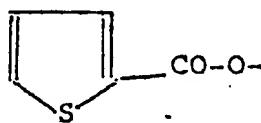
 R^7-YX-

Q

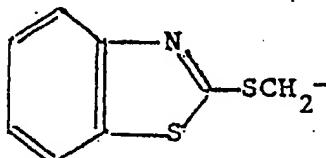
7



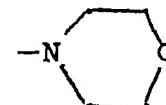
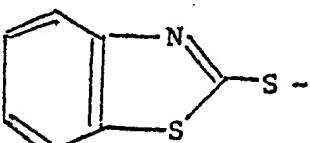
8



9

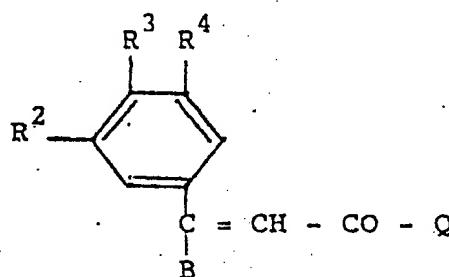


10



Allgemein zeigt sich, daß die Verbindungen der
Formel

30



45

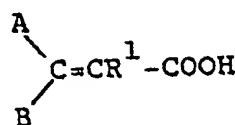
insbesondere mit Q gleich Morphinolino oder Methyl-ethylamino und R², R³ gleich Methoxy, R⁴ gleich Wasserstoff, hinsichtlich des Restes B sehr stark variiert werden können, ohne daß die fungizide Wirkung sich verliert. Ähnliches gilt insbesondere

von den Substituentenkombinationen R²/R³/R⁴ gleich C₂H₅O/CH₃O/H; Cl/CH₃O/H; Br/CH₃O/H; CH₃/CH₂O/H; Cl/NH₂/Cl; CH₃O/Cl/H.

Man erhält die neuen Verbindungen nach an sich bekannten Verfahren:

1. Umsetzung einer Acrylsäure der Formel

55



(II)

worin A, B und R¹ wie zuvor definiert sind oder durch Umsetzung eines gegebenenfalls in situ hergestellten reaktionsfähigen Derivates von (II) mit einer Verbindung der Formel

HQ (III),

in der Q wie zuvor definiert ist.

Das Verfahren stellt somit die Acylierung einer Verbindung der Formel III mit einer Carbonsäure der Formel II dar, wobei die Umsetzung vorteilhaft in Gegenwart eines die Säure II aktivierenden oder eines wasserentziehenden Mittels oder aber mit reaktiven Derivaten der Carbonsäure II oder des Edukts III gearbeitet wird.

Als gegebenenfalls im Reaktionsgemisch hergestellte reaktive Derivate einer Carbonsäure der Formel II kommen beispielsweise ihre Alkyl-, Aryl-, Aralkylester oder -thioester wie der Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, oder Benzylester, ihre Imidazolide, ihre Säurehalogenide wie das Säurechlorid oder -bromid, ihre Anhydride, ihre gemischten Anhydride mit aliphatischen oder aromatischen Carbon-, Sulfen-, Sulfin-, Sulfosäuren oder mit Kohlensäureestern, z.B. mit der Essigsäure, der Propinsäure, der p-Toluolsulfinsäure oder der O-Ethylkohlensäure, oder ihre N-Hydroxyimidester in Betracht. Als gegebenenfalls im Reaktionsgemisch hergestellte reaktive Derivate eines Amins der Formel III eignen sich z.B. ihre "Phosphorazoderivate".

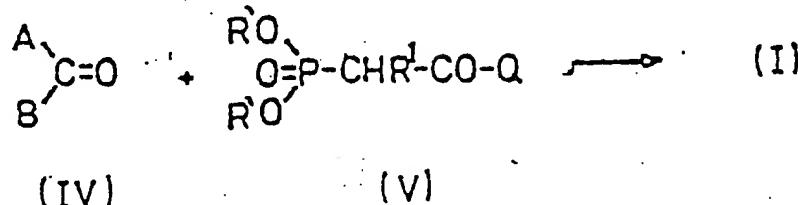
Als säureaktivierende und/oder wasserentziehende Mittel kommen beispielsweise Chlorameisensäureester wie Chlorameisensäureäthylester, Phosphorpentoxid, N,N-Dicyclohexylcarbodiimid,

N,N'-Carbonyldiimidazol oder N,N'-Thionyldiimidazol in Betracht.

Die Umsetzung wird zweckmäßigerweise in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch wie Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol, Toluol, Acetonitril oder Dimethylformamid, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen Base wie Natriumcarbonat oder einer tertären organischen Base wie Triethylamin oder Pyridin, welche gleichzeitig als Lösungsmittel dienen kann, und gegebenenfalls in Gegenwart eines säureaktivierenden Mittels bei Temperaturen zwischen -25°C und 150°C, vorzugsweise jedoch bei Temperaturen zwischen -10°C und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, durchgeführt. Hierbei braucht ein gegebenenfalls im Reaktionsgemisch entstandenes reaktionsfähiges Derivat einer Verbindung der allgemeinen Formeln II oder III nicht isoliert zu werden, ferner kann die Umsetzung auch in einem Überschuß der eingesetzten Verbindung der allgemeinen Formel III als Lösungsmittel durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß erhaltene cis-/trans-Isomerengemische können gewünschtenfalls anschließend nach üblichen Methoden in die entsprechenden cis- und trans-Isomeren aufgetrennt werden. Das gleiche gilt für eventuelle Atropisomere.

2. Verbindungen der Formel (I) sind auch darstellbar durch Umsetzung eines Ketons der Formel (IV) mit einem Phosphonoessigsäurederivat der Formel (XIV), in der R' vorzugsweise für einen niederen Alkylrest steht, nach dem Verfahren von Wittig und Horner



Die Isomerentrennung erfolgt vorzugsweise durch fraktionierte Kristallisation, beispielsweise auf Methanol, Ethanol, Isopropanol, Methanol/Wasser oder Ethanol/Petrolether.

55 Verbindungen der Formel I mit basischen Gruppen können gewünschtenfalls in Säureadditionssalze übergeführt werden, vorzugsweise in Salze von Mineralsäuren wie Salzsä-

Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure.

Die Acrylsäurederivate der Formel II sind neu. Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Ausgangsstoffe der Formel II, in denen die Reste A und B der Definition von Anspruch 1 entsprechen, können ausgehend vom Keton der Formel IV nach zahlreichen literaturbekannten Ver-

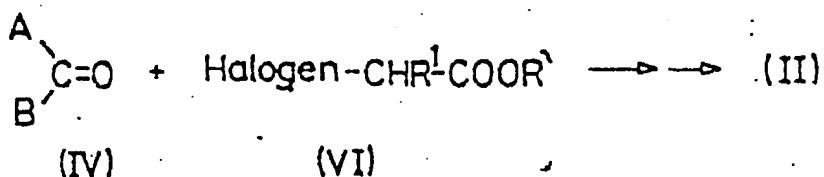
fahren hergestellt werden.

5

Herstellung von Verbindungen der Formel II:

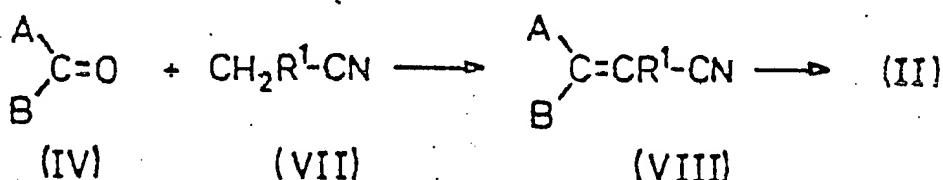
(A) Durch Umsetzung von IV mit α -Halogen-carbonsäureester VI und anschließende Verseifung:

10



(B) Durch Umsetzung von IV mit CH-aciden Komponenten nach Knoevenagel, hier erläutert anhand der Umsetzung von IV mit einem Nitril VII mit anschließender Verseifung des Acrylnitrils VIII zur Carbonsäure II:

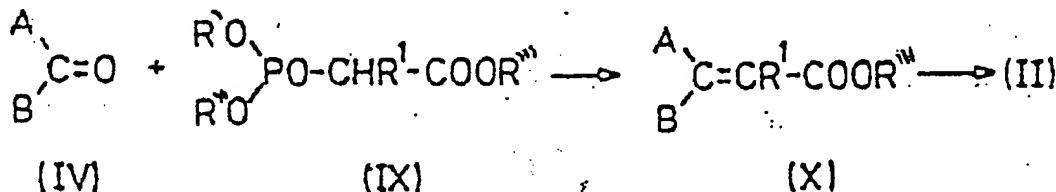
20



(C) Acrylsäuren der Formel II können auch nach Wittig-Horner ausgehend von Keton IV durch Umsetzung mit einer Phosphones-

35

säureverbindung der Formel IX und anschließende Verseifung des Esters X hergestellt werden:

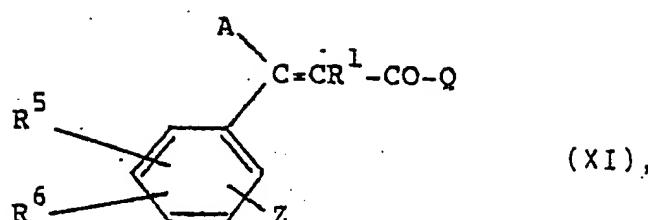


(R', R'' und R''' sind gleiche oder verschiedene niedere Alkylreste)

3. Aufbau bzw. Einführung des Restes -XY-R' in Verbindungen der Formel

50

55



worin A, Q, R¹, R⁵ und R⁶ die obige Bedeutung haben und Z für ein Wasserstoffatom oder einen gegen -XY-R⁷ (worin X, Y und R⁷ die obige Bedeutung haben) austauschbaren oder in -XY-R⁷ umwandelbaren Substituenten steht.

Die Reaktionen zum Aufbau oder zur Einführung von -XY-R⁷ können sehr unterschiedlicher Art sein. Zu nennen sind insbesondere Substitutionsreaktionen, Additionsreaktionen, Veresterungs- und Amidierungsreaktionen, Oxidations- und Reduktionsreaktionen.

(3a) Substituenten der Formel X-Y-R⁷, welche über ein Stickstoffatom an dem Phenylrest B gebunden sind, (wie etwa -NR¹⁰ -CO etc) sind ausgehend von Aminoverbindungen nach allgemein bekannten Verfahren herstellbar. Die Aminoverbindungen sind ihrerseits etwa durch Reduktion der entsprechenden aromatischen Nitroverbindungen gut zugänglich.

(3b) Phenolische OH-Gruppen am Molekülteil B können nach üblichen Verfahren abgewandelt werden, um Verbindungen mit -XY-gleich -O-herzustellen oder solche Verbindungen, in denen die Gruppe -XY-R⁷ über ein Sauerstoffatom an den Benzolring gebunden ist.

(3c) Substituenten der Formel -X-Y-R⁷, in denen -XY-gleich S(O)p ist, können z.B. aus den entsprechenden Mercaptoverbindungen (XI, Z gleich -SH) durch Substitution nach üblichen Methoden (p = 0) und gegebenenfalls Oxidation zu den Sulfoxiden (p = 1) oder Sulfonen (p = 2) erhalten werden.

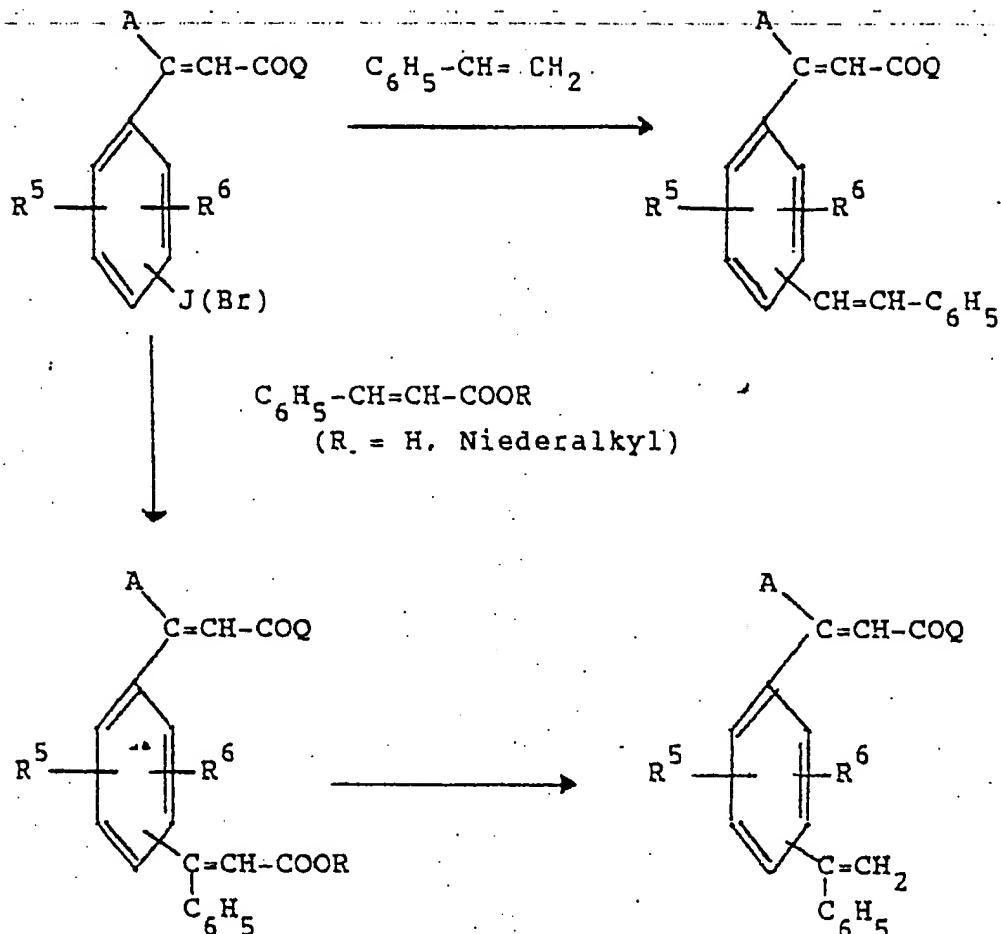
(3d) Wenn das Brückenglied -XY-eine an den Benzolring gebundene CH₂-Gruppe aufweist, kann eine entsprechende Verbindung XI mit Z

gleich -CH₂-Hal (Hal = Cl, Br, J) durch nucleophile Substitutionsreaktionen, z.B. mit Phenolat oder Thiophenolat, oder mit anderen Reaktionspartnern, die unter Halogenwasserstoffabspaltung mit der CH₂-Gruppe verknüpft werden können, substituiert werden.

(3e) Wenn -XY-R⁷ einen über -CO-an den Benzolring gebundenen Rest darstellt, können entsprechende Verbindungen XI mit Z = COOH funktionalisiert werden.

(3f) In Verbindungen XI, in denen Z eine leaving group, z.B. ein reaktionsfähiges Halogen darstellt, kann das Halogenatom durch Umsetzung mit entsprechenden nucleophilen Verbindungen H-XY-R⁷ unter Halogenwasserstoffabspaltung funktionalisiert werden.

(3g) Eine wichtige Methode zur Funktionalisierung von Verbindungen der Formel XI, in denen Z für Jod oder Brom, R¹ für Wasserstoff steht und die Verbindung XI keine weiteren Brom- oder Jodatome enthält, besteht in der Umsetzung der entsprechenden Verbindungen XI mit einem entsprechenden Alken nach der Methode von Heck - (Einzelheiten sind bei Verfahren 4 beschrieben). Dabei wird unter Halogenwasserstoffabspaltung eine Verknüpfung zwischen dem Benzolring und dem Alken geschaffen, gegebenenfalls unter Verschiebung der Doppelbindung, etwa bei der Umsetzung mit Cyclohexen. Durch Verwendung von carboxy- oder alkoxy carbonylsubstituierten Alkenen, z.B. Acrylsäure oder Zimtsäure oder ihren Niederalkylestern, gegebenenfalls Hydrolyse und Decarboxylierung, kann die Verknüpfungsposition gesteuert werden, Schema:

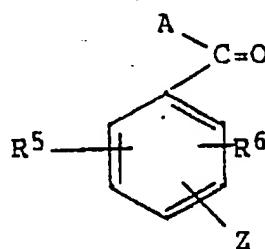


Die vorstehenden Reaktionswege zur Herstellung von Acrylsäureamiden der Formel I sind in nachstehendem Syntheseschema zusammengefaßt.

Viele Ausgangsstoffe für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind bekannt. Anderenfalls können sie nach bekannten Methoden z.T. auch

nach den vorstehend beschriebenen Methoden erhalten werden.

So können die Umsetzungen, die bei Verfahren 3 für die Verbindungen XI angegeben wurden, auch bereits auf Vorstufen angewendet werden, z.B. auf die Benzophenone



(XII),

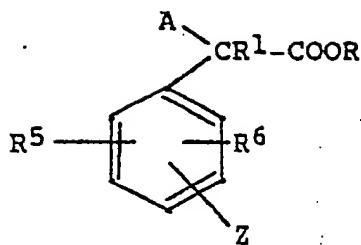
worin A, R⁵, R⁶ und Z die obige Bedeutung haben, oder auf Acrylsäuren oder Acrylsäureestern der Formel

40

50

55

21



(XIII),

worin A, R¹, R⁵, R⁶ und Z die obige Bedeutung haben und R = H oder Niederalkyl ist. Verbindungen XII und XIII mit Z gleich OH können u.a. durch

10

Etherspaltung nach üblichen Methoden aus entsprechenden Verbindungen mit Z gleich Alkoxy, z.B. CH₃O, erhalten werden.

15

20

25

30

35

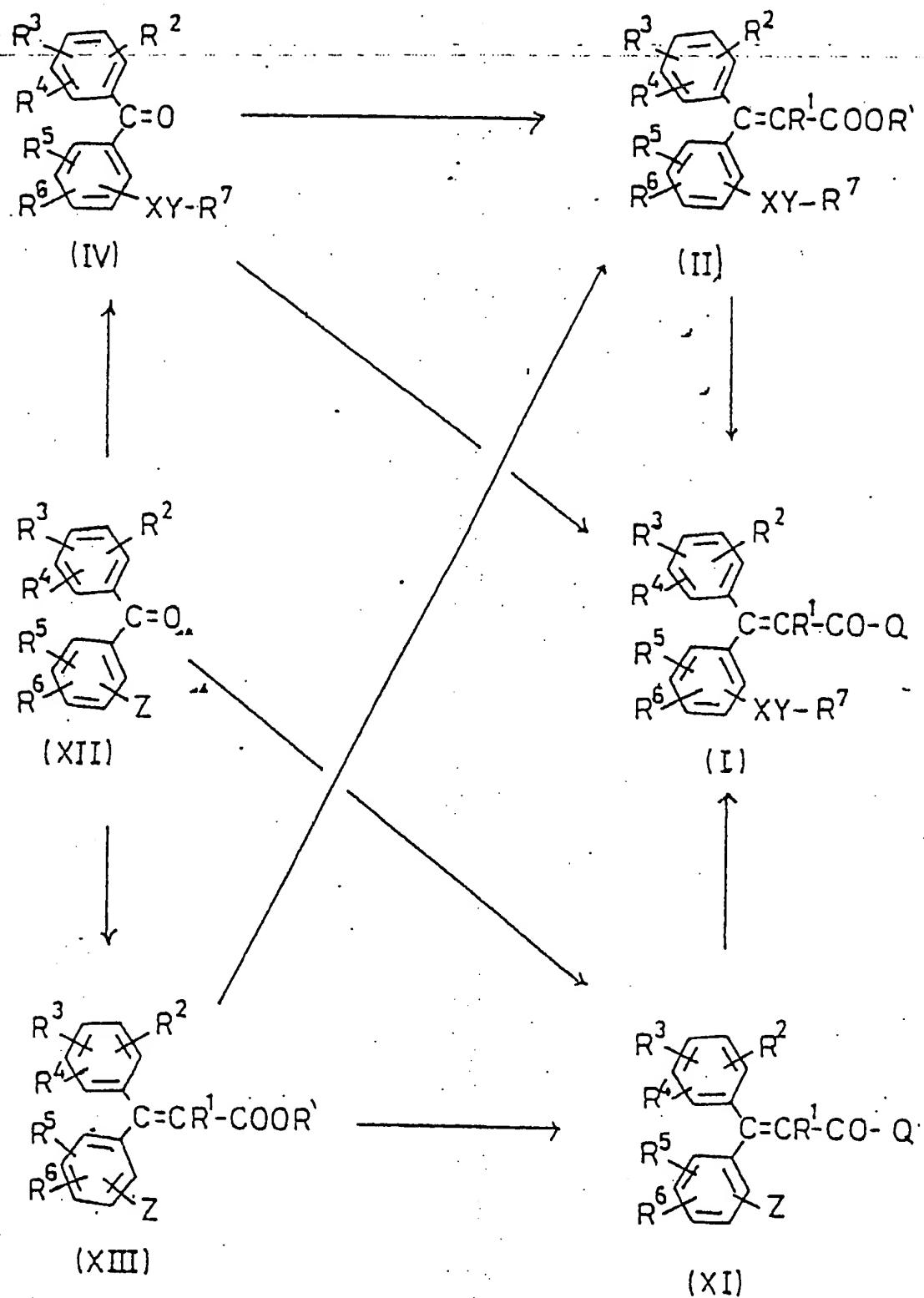
40

45

50

55

22



Schema 1: Darstellung der Reaktionswege zur Synthese von I

4. Zur Herstellung von Verbindungen der Formel



oder

10



setzt man eine Verbindung

B - CH = CH - COQ (XIVa)

oder

A - Hal bzw. B - Hal

(XVa)

(XVb)

um, in der Hal für Chlor, Brom oder Jod steht und A und B die oben angegebene Bedeutung haben.

Die Reaktion - eine Palladium (O) -katalysierte Vinylierung von Halogenbenzolen ist als Heck-Reaktion bekannt geworden (R.F. Heck, Organic Reactions, Vol 27, 345 H).

Als Halogenbenzole besonders geeignet sind entsprechend substituierte Jodbenzole und Brombenzole der Formel XVa/XVb.

Die Reaktion kann mit und ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignet sind polare und unpolare Lösungsmittel, z.B. Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol; Ketone, wie Aceton, Methylketon; Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Diisopropylether, Glyme, Diglyme etc.; Amide, wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol.

Die Anwesenheit geringer Mengen an Wasser ist im allgemeinen nicht störend.

Die Reaktion kann bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Lösungsmittels durchgeführt werden. In geschlossenen Apparaturen kann auch bei noch höheren Temperaturen unter Druck gearbeitet werden. Bevorzugt ist der Temperaturbereich von 30 bis 160°C zu nennen.

Bei einer Reaktionstemperatur von etwa 100°C ist eine Menge von 1 Mol-% des Palladium-Katalysators (bezogen auf die Menge an Halogenbenzol XV) ausreichend. Höhere Katalysatormengen können die Reaktionsgeschwindigkeit verbessern oder erlauben eine Verminderung der Reaktionstemperatur.

Im Reaktionsverlauf wird Halogenwasserstoffsäure freigesetzt, zu deren Neutralisation Basen zugesetzt werden. Sofern als Edukte Carbonsäuren eingesetzt werden, ist es vorteilhaft, eine der Carboxyfunktion äquivalente Menge an Base zusätzlich einzusetzen.

Als Basen sind zu nennen:

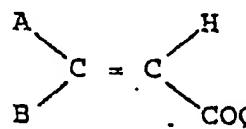
anorganische Basen, wie Soda, Natriumacetat, Natriumbicarbonat etc.

Amine, wie Triethylamin DABCO u.a. Heterocyclen, wie Pyridin, Chinolin etc.

Als Palladium-Katalysator können sowohl die laborüblichen Pd-C-Katalysatoren oder aber Palladium (II) -salze, wie Palladiumacetat oder Palladiumhalogenide verwendet werden. Die Salze werden unter den Reaktionsbedingungen zu Palladium-(O) reduziert. Oft ist es von Vorteil - insbesondere bei Verwendung von Palladium-II-salzen - komplexierende Mittel, wie Triarylphosphine, zuzusetzen.

Es hat sich gezeigt, daß die neu eintretende Gruppe A bzw. B weit überwiegend in trans-Stellung zu der Gruppe COQ eintritt. Daher kann durch entsprechende Wahl der Ausgangsprodukte das gewünschte Isomere hergestellt werden.

Die Benennung der Isomeren wird nach der E/Z-Nomenklatur vorgenommen, wobei die vier Substituenten dem Cahn-Ingold-Prelog-System gemäß in der Reihenfolge sinkender Priorität angeordnet werden (Angewandte Chemie 78 (1966)

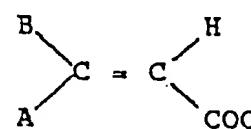


(Ia)

Die Verbindungen der Formel Ia sind daher als wertvolle Vorstufen für die eigentlich fungizid wirkende Form Ib anzusehen. Insbesondere unter Freilandbedingungen können die per se unwirksamen

413; J. Chem. Soc. 1951, 612; Experiments 12 - (1956), 81; Bayer/Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, 19. Aufl. S. Hirzel Verlag Stuttgart, S. 69; Pure Appl. Chem. 45, 11-30 (1976); J. Org. Chem. 1970, 2849).

Des weiteren wurde gefunden, daß die E/Z-Isomeren durch Lichteinwirkung durch Lewisäure-Katalyse, thermisch oder durch Basenkatalyse bei erhöhter Temperatur in einem Gleichgewicht stehen.



(Ib).

20 Verbindungen Ia über das Gleichgewicht Ia / Ib die wirksame Form Ib zur Verfügung stellen.

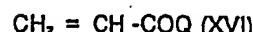
Die als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen XIV können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren B aus den Aldehyden

B-CHO

(XVIa)

mit geeigneten Phosphonessigsäurederivaten nach Wittig-Horner erhalten werden.

Ferner können die Verbindungen XIV durch Heck-Reaktion mit Pd(O)-Katalyse aus entsprechenden Acrylsäurederivaten der Formel



und einer Verbindung XVb oder XVa erhalten werden.

Die Umsetzung nach dem obigen Verfahren 4 kann auch mit der vorstehenden Herstellung des Ausgangsstoffes kombiniert, d.h. im Sinne einer "Eintopfreaktion" durchgeführt werden. Dazu wird zunächst ein Halogenbenzol der Formel XVa bzw. XVb mit einer Acrylsäure der Formel XVI unter den Bedingungen der Heck-Reaktion zu einem Zimtsäurederivat der Formel XIVa bzw. XIVb umgesetzt, wobei das Halogenbenzol vollständig verbraucht wird. Danach wird das Halogenbenzol XVb bzw. XVa zugesetzt, welches in der zweiten Stufe mit XIVa bzw. XIVb zum Produkt Ib bzw. Ia reagiert. Die bei dem "Eintopfverfahren" eingesetzten Äquivalente an Base sind so bemessen, daß sie

35 die gesamte bei der Reaktion freiwerdenden Halogenstoffsäure zu binden vermögen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eine starke Wirkung besonders gegen phytopathogene Pilze, vor allem gegen echten Mehltau, falschen Mehltau (etwa Plasmopara und Phytophthora), Schorf, Grauschimmel, Rostpilze. Wegen ihrer nur sehr geringen Phytotoxizität können die neuen Verbindungen in praktisch allen Nutz- und Zierpflanzenkulturen eingesetzt werden, beispielsweise in Getreide, etwa Mais, Weizen, Roggen, Hafer, in Reis, in Tomaten, Gurken, Bohnen, Kartoffeln, Rüben, im Wein- und Obstbau, in Rosen, Nelken und Chrysanthemen.

50 Die neuen Verbindungen zeigen Blattwirkung und systemische Wirkung. So wird mit zahlreichen erfindungsgemäßen Verbindungen bei der Blattbehandlung gegen Plasmopara mit einer Wirkstoffkonzentration zwischen 20 und 100 ppm eine vollständige Abtötung der Pilze erreicht.

Bei der Bekämpfung von Phytophthora 55 genügen im allgemeinen Wirkstoffkonzentrationen von 100 ppm, zum Teil weniger, für eine ausreichende Wirkung.

In manchen Fällen ist es günstig, die erfundungsgemäßen Verbindungen mit bekannten fungiziden Wirkstoffen zu kombinieren. Dabei geht die Wirkung der Kombinationen z.T. deutlich über die rein additive Wirkung hinaus.

Kombinationspartner

Manganethylenbisdithiocarbamat (Maneb)	10	Tri[aminzink-ethylenbis(dithiocarbamat)]tetrahydro-1,2,4,7-dithiadiazin-3,8-dithion polymer (Metiram)
Mangan-Zinkethylenbisdithiocarbamat (Mancozeb)	15	Aluminotris-(0-ethylphosphat) (Phosethyl)
Zinkethylenbisdithiocarbamat (Zineb)	20	2-Cyano-N-(ethylcarbamoyl)-2-methyloximino)-acetamid (Cymocanil)
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid (Captan)	25	N-(3-Chlorphenyl)-N-(tetrahydrofuran-2-on-3-yl)-cyclopropancarbonamit (Cyprofuran)
N-Trichlormethylthiophthalimid (Folpet)	30	Tetrachlor-isophthalodinitril (Chlorothalonil)
N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)tetrahydrophthalimid (Captafol)	35	6-Methyl-2-oxo-1,3-dithio[4,5-b]-chinoxalin (Chinomethionat)
2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon (Dithianon)	40	4-Cyclododecyl-2,6-dimethylmorpholin (Dodemorph)
Zink-(N,N'-propylen-bisdithiocarbamat (Propineb)	45	1-Dodecylguanidiniumacetat (Dodin)
Kupferoxychlorid	50	Dilsopropyl-5-nitroisophthalat (Nitrothal-isopropyl)
Natrium-4-dimethylaminobenzoldiazoldiazosulfonat (Fenaminosulf)	55	2,4-Dichlor- α -(pyrimidin-5-yl)benhydrylalkohol (Fenarimol)
Triphenylzinnacetat (Fentinacetat)	60	1-(β -Allyloxy-2,4-dichlorphenethyl)imidazol (Imazalil)
Triphenylzinnhydroxid (Fentinhydroxyd)	65	3-(3,5-Dichlorphenyl)-N-isopropyl)-2,4-dioxoimidazolidin-1-carboxamid (Iprodion)
Elsendimethylthiocarbamat (Ferbam)	70	Schwefel
N-(2-Furoyl)-N-(2,6-xylyl)-DL-alanin (Furalaxyd)	75	2,3-Dihydro-6-methyl-5-phenylcarbamoyl-1,4-oxythiin-4,4-dioxid (Oxycarboxin)
3-(Dimethylamino)propylcarbamat (Propamocarb)	80	N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarboximid (Procymidon)
N-Ethyl-N-(3-dimethylamino)thiocarbamat (Prothiocarb)	85	6-Ethoxycarbonyl-5-methylpyrazolo[1,5-]pyrimidin-2-yl-0,0-diethylphosphorothioat (Pyrazophos)
Tetramethylthiuramidsulfid (Thiram)	90	2-(Thiazol-4-yl-benzimidazol (Thlabendazol)
N-Dichlorfluormethylthio-N,N'-dimethyl-N-p-tolylsulfamid (Tolylfluamid)	95	1-(4-Chlorphenoxy-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl-2-butanon (Triadimefon)
N-(2-Methoxyacetyl)-N-(2,6-xylyl)alanin (Metalexyl)	100	1-(4-Chlorphenoxy)3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl-butanol (Triadimenol)
Zinkdimethylthiocarbamat (Ziram)	105	3-(3,5-dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyloxyzolidin-2,4-dion (Vinclozolin)
N-Dichlorfluormethylthio-N,N'-dimethyl-N-phenylsulfamid (Dichlorfluanid)	110	Methylbenzimidazol-2-ylcarbamat (Carbendazin)
3-Trichlormethyl-5-ethoxy-1,2,4-thiadizol (Etridazol)	115	2,4,5-Trimethyl-N-phenyl-3-furancarboxamid

(Methfuroxam)

β-[1,1-Biphenyl]-4-yl-oxy- α -(1,1-dimethylethyl)-1H,1,2,4-triazol-1-ethanol (Bitertanol)

2-(2-Furyl)benzimidazol (Fuberidazol)

5-Butyl-2-ethylamino-6-methylpyrimidin-4-ol (Ethirimol)

2-Methyl-3-furanilid (Fenfuram)

Bis-(8-guanidino-octyl)amin (Guazatin)

N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carbonsäureamid (Furmecyclox)

2-Chlor-4'-fluor- α -(pyrimidin-5-yl)benzhydrylalkohol (Nuarimol)

Phosphorige Säure und deren Salze

Methyl-1-(butylcarbamoyl)-benzimidazolcarbamat (Benomyl)

0,0-Diethylphthalimidaophosphonathioat (Dithalin)

7-Brom-5-chlorchinolin-8-acrylat (Halacrimat)

1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)

Dimethyl-4,4'- α -(o-phenylen) bis (3-thioallophanat) (Thiophanatmethyl)

1,4-Bis(2,2,2-trichlor-1-flormamidoethyl)piperazin (Triforine)

2,2-Dimethyl-4-tridecylmorpholin (Tridemorph)

4-[3-]4-(1,1-Dimethyl-ethyl)phenyl[2-methyl]-propyl-2,6-(cis-dimethylmorpholin (Fenpropemorph)

1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]1H-1,2,4-triazol (Etaconazol)

1-[1-(2,4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-hydroxy-2-pentyl]1,2,4-triazol (Diclobutrazol)

2,4-Dichlor-6-(2-chloranilino-1,3,5-triazin (Anilazin)

2-Jodo-N-phenylbenzamid (Benodanil)

2-sec.-butyl-4,6-dinitrophenyl-3-methylcrotonate (Binapacryl)

5-Butyl-2-(ethylamino)-6-methyl-4-pyrimidinyl-

dimethyl-sulfonat (Buprimat)

2,4-Dinitro-6-octylphenylcrotonat (Dinocap)

5 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carbanilid (Carboxin)

N-Propyl-N-[(2,4,6-trichlorphenoxy)-2-ethyl]-imidazol-1-carbonamid (Prochloraz)

10 Für die Anwendung im Pflanzenschutz werden die neuen Verbindungen in üblicher Weise mit Hilfs- und/oder Trägerstoffen zu gebräuchlichen Formen von Schädlingsbekämpfungsmitteln verarbeitet, z.B. zu Lösungen, Emulsions- bzw. Lösungskonzentraten, Suspensionspulvern, Stäuben. Soweit Kombinationen mit anderen Wirkstoffen zur Anwendung gelangen sollen, kann dies in Form gemeinsamer Formulierungen oder z.B. in Form von Tankmischungen geschehen.

20 Die Konzentrate werden vor der Anwendung gegebenenfalls mit Wasser verdünnt, so daß Spritzbrühen mit einem Wirkstoffgehalt zwischen etwa 0,001 und 1 Gewichtsprozent erhalten werden. Bei der Anwendung als Low-volume oder Ultra-Low-volume-Formulierung kann der Wirkstoffgehalt auch erheblich höher sein (bis ca. 20 bzw. bis ca. 90 Gewichtsprozent).

Beispiele für erfundungsgemäße Formulierungen:

30

1. Suspensionspulver

35 20 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I

20 Gew.-Teile Kaolin

5 Gew.-Teile Natriumsulfat

40 2 Gew.-Teile Schlämmkreide

9 Gew.-Teile Calciumligninsulfonat

45 1 Gew.-Teile Diisobutylnaphthalinnatriumsulfonat

43 Gew.-Teile Kieselkreide

Die Bestandteile werden vermahlen. Das Mittel wird für die Anwendung in so viel Wasser suspendiert, daß die Wirkstoffkonzentration etwa 0,001 bis 0,5 Gewichtsprozent beträgt.

2. Emulsionskonzentrat

55 15 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I

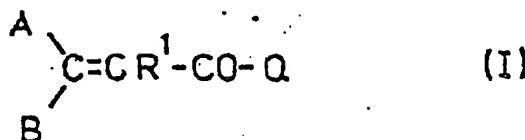
10 Gew.-Teile Dodecylbenzolsul-

fonsäuretriethylaminsalz

75 Gew.-Teile Dimethylformamid

Die nachstehenden Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren näher erläutern.

Nach den erfindungsgemäßen Verfahren können die in nachstehender Tabelle angegebenen Verbindungen der Formel



synthetisiert werden.

Die als Öle oder Harze anfallenden Verbindungen der Formel I werden durch den Rf-Wert charakterisiert. Der Rf-Wert wird dünn-schichtchromatographisch an Kieselgelplatten mit folgenden Laufmittelgemischen bestimmt:

1) Toluol/Aceton 7:3

2) Toluol/Aceton 3:7

3) Essigester

Beispiele

Zahlreiche Acrylsäureamide der Formel I können nur als Öl, als Harz oder als erstarrendes Harz isoliert werden. Zur Charakterisierung dieser Verbindung wird deshalb der Rf-Wert angegeben, der dünn-schichtchromatographisch mit DC-Platten des Typs Polygram SIL G/UV 254 der Firma Macherey-Nagel bestimmt wird.

Beispiel 1:

1,4-Bis-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(morpholinocarbonyl)-1-vinyl]-benzol

a) 1,4-Bis-(3,4-dimethoxybenzoyl)-benzol

Zu Aluminiumchlorid (16 g; 0,12 Mol) in Dichlorethan (50 ml) wird unter Röhren, Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung zuerst Terephthalsäuredichlorid (10,15 g; 0,05 Mol) und dann Veratrol (13,8 g; 0,1 Mol) zugetropft. Dann wird noch 1 Tag bei Raum-temperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser/HCl zersetzt und mit Chloroform (100 ml) extrahiert. Nach Trocknen des organischen Extraks wird eingeengt, es verbleibt ein langsam kristallisi-

rendes Öl, welches mit wenig Toluol/Methanol verrieben wird.

Nach einstündigem Stehen wird vom Produkt abgesaugt.

Ausbeute: 9,0 g der Titelverbindung vom Schmp. 173-188°C (Substanz beginnt ab 140° zu sintern).

b) 1,4-Bis-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-carboxy-1-vinyl]-benzol

Zu einer Suspension von Natrimumhydrid (80 %ig; 1,5 g; 0,05 Mol) in Dimethoxyethan (50 ml) wird unter Röhren und Einkühlung Triethylphosphonoacétat (11,2 g; 0,05 Mol) getropft. Danach wird 1,4-Bis(3,4-dimethoxybenzoyl)-benzol (8,9 g; 0,022 Mol) zugegeben und 5 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach dem Einengen wird mit Toluol/ Wasser geschüttelt und die organische Phase wird getrocknet und eingeengt.

Man isoliert 11,0 g eines Rückstandes, der mit einem KOH, Methanol/Wassergemisch (8,4 g KOH, 100 ml Methanol, 5 ml Wasser) versetzt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt wird.

Der nach dem Einengen erhaltene Rückstand wird in Wasser aufgenommen, mit Toluol ausgeschüttet und dann mit Salzsäure im Harz ausfällt, welches aus Toluol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 8,0 g der Titelverbindung als langsam kristallisierendes Harz, welches ohne weitere Reinigung in die nachfolgende Reaktion eingesetzt wird.

c) 1,4-Bis-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(morpholinocarbonyl)-1-vinyl]-benzol

Zu einer Aufschämmung von 1,4-Bis-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-carboxy-1-vinyl]-benzol (8,1 g; 0,0165 Mol) in Tetrahydrofuran (50 ml) gibt man rasch unter Röhren bei Raumtemperatur Carbonyldiimidazol (5,8 g; 0,036 Mol) zu. Unter starker CO₂-

Abspaltung löst sich die Aufschlämung. Es wird mit Morpholin (3,1 g; 0,036 Mol) versetzt und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Toluol/Essigester (1:1) aufgenommen, mit Wasser gewaschen und an Kieselgel mit Toluol/Aceton - (9:1) gereinigt.

Ausbeute: 2 g der gereinigten Titelverbindung mit einem Rf-Wert von 0,783 (in Toluol/Aceton = 3:7).

Beispiel 2

1,3-Bis-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(morpholinocarbonyl)-1-vinylen]benzol

Analog zu Beispiel 1 erhält man die Titelverbindung als Harz mit Rf: 0,27 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3) ausgehend von Isophthalsäuredichlorid und Veratrol.

Beispiel 3

3-[3-(4-Chlorphenoxyethyl)-4-methoxyphenyl]-3-phenylacrylsäuremorpholid

a) 3-Brommethyl-4-methoxybenzophenon

3-Methyl-4-methoxybenzophenon (34 g) wird in einer Mischung aus Tetrachlorkohlenstoff (100 ml) und Schwefelkohlenstoff (5 ml) unter Rühren zum Sieden erhitzt und mit einer UV-Lampe bestrahlt.

Zu dieser Lösung wird innerhalb von 3 Stunden Brom (24,0 g) in Tetrachlorkohlenstoff (10 ml) getropft und noch eine weitere Stunde belichtet und erhitzt.

Anschließend wird mit Wasser ausgeschüttelt getrocknet, eingeeengt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 32,4 g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 98-100 °C.

b) 3-(4-Chlorphenoxyethyl)-4-methoxybenzophenon

3-Brommethyl-4-methoxybenzophenon (15,25 g) und Natrium-4-chlorphenolat (7,6 g) werden in Acetonitril (70 ml) unter Rühren für 3 Stunden zum Sieden erhitzt.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird in Toluol aufgenommen, mit Wasser gewaschen erneut eingeeengt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 15 g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 103 °C.

5 c) 3-[3-(4-Chlorphenoxyethyl)-4-methoxyphenyl]-3-phenylacrylsäuremorpholid

Zu einer Lösung von Natriumhydrid (80 %ig), 1,2 g) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird unter Rühren Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (8,8 g) getropft und 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt und dann 3-(4-Chlorphenoxyethyl)-4-methoxybenzophenon (10 g) zugegeben und 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

Nach Einengen des Reaktionsgemisches wird mit Wasser/Methylenchlorid geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und eingeeengt. Man isoliert die Titelverbindung als Harz.

Ausbeute: 8,8 g der Titelverbindung als Harz mit einem Rf-Wert von 0,79 (Kieselgel, Toluol/Aceton 3:7)

Beispiel 4

3-[4-(4-Chlorphenylmercapto-phenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

a) 3,4-Dimethoxy-4'-fluor-benzophenon

In eine auf 0 °C gekühlten Mischung aus Aluminiumchlorid (34 g) und 4-Fluorbenzoylchlorid (35 g) wird unter Rühren Veratrol (29,3 g) gegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Danach wird 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird danach mit Wasser/HCl zersetzt und mit Chloroform extrahiert.

Die organische Phase wird getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Methanolkristallin getrieben.

Ausbeute: 48 g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 112-115 °C.

45 b) 3,4-Dimethoxy-4'-(4-Chlorphenylthio)-benzophenon

Aus p-Chlorthiophenol (4,3 g) in Methanol (10 ml) und Natriummethylat (5,4 g einer 30 %igen Natriummethylatlösung) wird durch Einengen am Rotationsverdampfer Natrium-p-chlorthiophenolat hergestellt. Das so erhaltene Salz wird zusammen mit 3,4-Dimethoxy-4'-fluorbenzophenone (7,8 g) in Dimethylformamid (30 ml) gelöst und 3 Stunden auf 100 °C erhitzt.

Dann wird das Reaktionsgemisch in Wasser eingegossen, die dabei ausgefallenen Kristalle werden aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,4 g der Titelverbindung als glänzende Kristalle vom Schmp. 118-120°C.

c) 3-[4-(4-Chlorphenylmercapto)-phenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylsäuremorpholid

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (80 %ig, 0,75 g) in Tetrahydrofuran (40 ml) wird unter Röhren Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (6,6 g) gegeben und noch 1 Stunde weitergerührt.

Danach wird 3,4-Dimethoxy-4'-(4-chlor-phenylthio)-benzophenon (7,3 g) zugegeben und 2 Stunden zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Wasser/Essigester extrahiert.

Das aus der organischen Phase isolierte Harz wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton (9:1) gereinigt.

Ausbeute: 5 g der Titelverbindung als Harz mit Rf: 0,43 (Kieselgel; Toluol/Aceton 7:3)

Beispiel 5

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-imidazol-1-yl-phenyl)-acrylsäuremorpholid

a) 3,4-Dimethoxy-4'-(imidazol-1-yl)-benzophenon

3,4-Dimethoxy-4'-fluorbenzophenon (5,2 g) und Imidazol-Natrium (1,8 g) werden in Dimethylformamid (20 ml) 4 Stunden auf 100°C erhitzt und danach in Wasser eingegossen. Das ausfallende Öl wird abgetrennt und mit Wasser kristallin gerieben. Das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,3 g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 149-151°C.

b) 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-imidazol-1-yl-phenyl)-acrylsäuremorpholid

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (80 %ig, 0,5 g) in Tetrahydrofuran (30 ml) wird unter Röhren Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (4,5 g) gegeben und noch eine Stunde Raumtemperatur nachgerührt, mit 3,4-Dimethoxy-4'-(imidazol-1-yl)-benzophenon (4,0 g) versetzt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasser/Essigester ausgeschüttelt, die organische Phase wird abgetrennt, eingeeengt, und an Kieselgel mit Toluol/Aceton (7:3) gereinigt.

Ausbeute: 3,0 g der Titelverbindung als farbloses hartes Harz mit Rf: 0,18 (Kieselgel,

Toluol/Aceton 7:3)

Beispiel 6

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(3-phenylureido)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid (2,2 g) werden zusammen mit Phenylisocyanat (0,72 g) in Toluol (40 ml) 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

Die Titelverbindung wird durch Zusatz von Benzinz aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,0 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Schmp. 215-220°C. (Zers.)

Beispiel 7

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-phenylazophenyl)-acrylsäuremorpholid

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid (2,2 g) werden in Eisessig (30 ml) unter leichtem Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur Nitrosobenzol (0,7 zugetropft und noch eine Stunde weitergerührt. Danach wird 3 Stunden zum Sieden erhitzt, in Wasser eingegossen und mit Essigester extrahiert.

Die organische Phase wird eingeeengt und an Kieselgel mit Toluol/Aceton (95:5) gereinigt.

Ausbeute: 1,4 g der Titelverbindung als intensiver orangefarbenes Harz Rf: 0,55 (Kieselgel, Cyclohexan/Aceton 1:1)

Beispiel 8

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(4-chlorbenzoylamino)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

Zu einer Aufschämmung von 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid (7,4 g) in Dichlorethan (30 ml) und Pyridin (1,6 g) wird 4-Chlorbenzoylchlorid (3,5 g) zugetropft. Es wird 12 Stunden bei Raumtemperatur belassen und dann noch 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen wird zweimal mit Wasser versetzt und der Überstand dekantiert. Danach wird mit Methanol kristallin gerieben.

Ausbeute: 9,0 g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 197-207°C.

Beispiel 9

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(2,5-dimethyl-pyrryl-1-yl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid (5,0 g) werden mit 2,5-Hexandion (10 ml) 3 Stunden zum Sieden erhitzt.

Aus der klaren braunen Lösung wird durch Zusatz von Benzin eine schmierige Masse ausgefällt, die beim Verreiben mit Diisopropylether kristallisiert.

Das Produkt wird dann durch Umkristallisieren aus Diisopropylether gereinigt.

Ausbeute: 3,3 g der Titelverbindung als beige Kristalle vom Schmp. 143-145°C.

Beispiel 10

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(3-p-toluol-sulfonylureido)-phenyl]-arylsäuremorpholid

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid (3,7 g) werden zusammen mit p-Toluolsulfonylisocyanat (2,0 g) in Toluol (40 ml) 40 min. zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erhalten wird von dem Produkt abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,3 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Schmp. 220-225°C.

Beispiel 11

3-(4-Ethoxycarbonylmethoxy-3-methyl-phenyl)-3-phenyl-acrylsäuremorpholid

Zu einer Lösung von Natriumethanolat in Ethanol (hergestellt aus 0,7 g Natrium und 60 ml Ethanol), wir 3-(4-Hydroxy-3-methylphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid (8,1 g) gegeben und dann wird Chloressigsäureethylester (3,8 g) zugetropft und danach 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Toluol/NaOH ausgeschüttelt.

Aus der organischen Phase wird das Produkt nach Abdampfen des Lösungsmittels als Harz isoliert.

Ausbeute: 5,8 g der Titelverbindung als Harz mit Rf: 0,475 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3)

Beispiel 12

3-(3-Methyl-4-methylaminocarbonyloxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Zu einer auf 40°C erwärmten Lösung von 3-(4-Hydroxy-3-methylphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid (9,7 g) in Toluol (50 ml), Triethylamin (1 ml) wird Methylisocyanat (2,0 g) gegeben. Nach 1 Stunde wird mit Wasser und Natronlauge ausgeschüttelt und die organische Phase eingeengt.

Der Rückstand wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton (7:3) gereinigt.

Ausbeute: 6 g der Titelverbindung als gelbes Harz mit Rf: 0,3 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3)

Beispiel 13

3-(3-Methyl-4-dimethylaminocarbonyloxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als Harz mit Rf: 0,4 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3) ausgehend von 3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid und N,N-Dimethylcarbonylchlorid.

Beispiel 14

3-(3-Methyl-4-dimethylaminosulfonyloxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 108°C. ausgehend von 3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid und N,N-Dimethylaminosulfonsäurechlorid.

Beispiel 15

0,0-Diethyl-0-[3-methyl-4-(2-morpholinocarbonyl)-1-phenyl-vinylen]-phenyl]-phosphorsäureester

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als Öl mit Rf: 0,24 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3) ausgehend von 3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-acrylsäuremorpholid und 0,0-Diethylphosphorsäurechlorid.

Beispiel 16

3-(4-Benzylxyloxy-3-methylphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als bräunliches Harz vom Rf: 0,56 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3) ausgehend von 3-(4-Hydroxy-3-methylphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid.

Beispiel 17

3-(3-Methyl-4-trimethylsilyloxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als Harz vom Rf: 0,59 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3) ausgehend von Trimethylchlorsilan und 3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid.

Beispiel 18

3-(3-Methyl-4-methylsulfonyloxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als Harz mit Rf 0,73 (Kieselgel, Toluol/Aceton 3:7) ausgehend von Methansulfonsäurechlorid und 3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-acrylsäuremorpholid.

Beispiel 19

3-[4-(4-Chlorphenylsulfinyl)-phenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (80 %ig, 0,45 g) in Tetrahydrofuran (20 ml) wird unter Röhren Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (3,98 g) gegeben und noch eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Zu der dann klaren Lösung gibt man 4-(4-Chlorphenylsulfinyl)-3',4'-dimethoxybenzophenon (4,8 g) gelöst in Tetrahydrofuran (10 ml) und erhitzt 1 Stunde zum Sieden.

Danach wird das Reaktionsgemisch eingedampft und der Rückstand mit Toluol/Wasser ausgeschüttelt.

Die organische Phase wird eingeengt und an Kieselgel mit Toluol/Aceton gereinigt.

Ausbeute: 4,2 g der Titelverbindung als Öl mit Rf 0,28 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3)

Beispiel 20

3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid.

5 a) 3,4-Dimethoxy-4'-phenyl-benzophenon

Zu einer Suspension von Aluminiumchlorid - (300 g) in Methylenechlorid (300 ml) wird bis zu maximal 30°C Innentemperatur Veratrol (300 g) im Verlauf von 30 min. getropft. Danach wird unter Röhren und Kühlen (Innentemperatur 20-25°C) portionsweise innerhalb von 30 min. Biphenyl-4-carbonsäurechlorid (450 g) eingebracht. Es wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und dann auf Eis/Salzsäure gegossen (2 kg Eis/500 ml conc. Salzsäure). Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase noch zweimal mit Methylenechlorid extrahiert.

10 20 Die vereinigten organischen Phasen werden mit Säure, Wasser und Lauge gewaschen, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird mit Benzин (80/110°C, 11) ausgerührt. Man isoliert 560 g der Titelverbindung in Form gelblicher Kristalle (85 % d. Th.).

15 b) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäure

25 Zu einer Suspension von NaH (1,6 g) in 1,2-Dimethoxyethan (50 ml) wird unter Röhren und Kühlen auf dem Eisbad Triethylphosphonoacetat - (11,5 g) zugetropft. Nachdem eine klare Lösung vorliegt, wird mit das 3,4-Dimethoxyphenyl-4'-phenylbenzophenon (15 g) versetzt und 5 Stunden auf 100°C erwärmt. Es wird von dem dabei ausfallenden Rückstand abfiltriert und das Filtrat eingeengt und mit Toluol/Wasser aufgenommen. Die wäßrige Phase wird verworfen. Die organische Phase wird nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Man isoliert 17,4 g eines Rückstandes der 2,5 Stunden mit wäßriger methanolischer KOH zum Sieden erhitzt und anschließend eingeengt wird. Das so erhaltene Kalium-salz der Titelverbindung wird in Wasser gelöst und durch Zusatz von Salzsäure als Harz gefällt.

30 35 40 45 50 Die Titelverbindung kann aus der wäßrigen Fällung durch Anreiben Kristallin erhalten werden.

Man isoliert 9,4 g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 178-184°C (Zers.).

55 c) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Zu einer Lösung von 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäure (9,4 g) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (50 ml) wird portionsweise Carbonyldiimidazol (4,7 g) eingetragen. Nach Abklingen der CO₂-Entwicklung wird Morpholin (2,5 g) zugesetzt und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen wird der Rückstand in Toluol/Wasser aufgenommen, die wäßrige Phase wird verworfen. Die organische Phase wird nach nochmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen eingeengt. Man isoliert die Titelverbindung in einer Rohausbeute von 10,5 g. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton (9:1) gereinigt. Man erhält 6,2 g der Titelverbindung als gelbes Harz mit einem Rf: 0,43 (Kieselgel; Toluol/Aceton = 7/3).

Durch Umkristallisieren aus Methanol kann die Titelverbindung Kristallin dargestellt werden (Schmp. 120-128°C, sintert ab 115°C).

d) Synthese von 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylsäuremorpholid aus 3,4-Dimethoxy-4'-phenyl-benzophenon und Diethylphosphonoessigsäure-morpholid.

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (96 g 50 %-ige Dispersion) in Tetrahydroxyfuran (3000 ml) tropft man innerhalb von 45 min. bei maximal 45°C Innentemperatur Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (530 g) und lässt so lange nachreagieren, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist. Anschließend wird 3,4-Dimethoxy-4'-phenyl-benzophenon (566 g) eingetragen und für 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wird mit Wasser (500 ml) versetzt, das Tetrahydrofuran wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand mit Wasser (500 ml) und Essigester (200 ml) versetzt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase, die noch einmal mit Essigester (500 ml) nachextrahiert wird, werden die vereinigten organischen Phasen gewaschen, getrocknet und eingeengt.

Man isoliert 645 g (83,4 %) der Titelverbindung als hellbraune, glasartig erstarrende Masse mit einem Rf von 0,43 (Kieselgel; Toluol/Aceton 7/3).

Analog herstellbar sind:

- 2) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-methyl-4-methoxyphenyl)acrylsäuremorpholid.
- 3) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-brom-4-methoxyphenyl)acrylsäuremorpholid
- 4) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-chlor-4-methoxyphenyl)acrylsäuremorpholid
- 5) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(4-methyl-4-methoxyphenyl)acrylsäuremorpholid
- 6) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-brom-4-dimethylaminophenyl)-acrylsäuremorpholid

7) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-ethyl-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

8) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-ethoxy-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

9) 3-(4-Amino-3,5-dichlorphenyl)-3-(biphenyl-4-yl)-acrylsäuremorpholid

10) 3-(4-Amino-3-methylphenyl)-3-(biphenyl-4-yl)-acrylsäuremorpholid

11) 3-(3-Amino-4-methoxyphenyl)-3-

12) 3-(3-Acetamido-4-methoxyphenyl)-3-

13) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-n-propyl-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

14) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,5-dichlorphenyl)-acrylsäuremorpholid

15) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-methylthiomethyl-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

16) 3-(4-Amino-3-bromphenyl)-3-(biphenyl-4-yl)acrylsäuremorpholid

17) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethylphenyl)-acrylsäuremorpholid

25 Beispiel 21

E-3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

30 4,4 g = 15 m Mol E-4-Phenylzimtsäuremorpholid, 4,35 g = 16,5 m Mol 4-Jodveratrol, 315 mg = 1,15 m Mol Palladium/Aktivkohle, 5 %ig, werden mit 7,5 ml Triethylamin und 10 ml Dimethylformamid 8 Stunden unter Rückfluß

35 gekocht. Die noch heiße Lösung wird mit 20 ml Toluol versetzt, filtriert und das Filtrat 2 x mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wird die Lösung über eine Säule mit 50 g Kieselgel getrennt. Eluiert wird mit Toluol, Toluol-Aceton-

40 Gemisch 95:5, 90:10, 80:20. Die Fraktionen mit der Substanz vom Rf = 0,37 (Toluol-Aceton 70:30) werden im Vakuum eingedampft und das erhaltene zähe Öl aus Methanol-Diisopropylether umkristallisiert.

45 Ausbeute: 4,3 g (= 69 %) der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 127-128°C. ¹H-NMR-spektroskopisch konnte keine Z-Verbindung nachgewiesen werden.

50

Beispiel 22

Z-3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 21 kann die Titelverbindung ausgehend von 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid

und 4-Brom-biphenyl hergestellt werden.

Beispiel 23

Z-3-(4-Benzoylphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

5,55 g = 20 m Mol 3,4-Dimethoxy-zimtsäuremorpholid, 5,7 g = 22 m Mol 4-Brombenzophenon, 45 mg = 0,2 m Mol Palladium-II-acetat, 122 mg = 0,4 m Mol Tri-o-tolylphosphin werden mit 10 ml Triethylamin und 10 ml Dimethylformamid 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Toluol/Wasser geschüttelt, die org. Phase nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und über eine Säule mit 60 g Kieselgel gereinigt. Eluiert wird mit Toluol, Toluol-Aceton-Gemisch 90:10. Die Fraktionen mit der Substanz vom R_f = 0,34 (Toluol-Aceton 70:30) werden im Vakuum eingedampft.

Ausbeute: 4,0 g (= 44 %) der Titelverbindung mit einem E/Z-Verhältnis von 10/90.

Beispiel 24

E-3-(4-Benzoylphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 23 kann die Titelverbindung durch Umsetzung von 4-Benzoyl-zimtsäuremorpholid und 4-Bromveratrol erhalten werden.

Beispiel 25

Z-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu vorstehenden Beispielen kann die Titelverbindung durch Umsetzung von 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid und 4-Jodphenol hergestellt werden.

Beispiel 26

Z-3-(4-Cyanomethylphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen kann die Titelverbindung (R_f = 0,32, Kieselgel, Toluol/Aceton = 7/3) aus 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid und 4-Brom-

phenylacetonitril hergestellt werden.

Beispiel 27

E-3-(4-Cyanomethylphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen kann die Titelverbindung 4-Cyanomethylzimtsäuremorpholid und 4-Bromveratrol hergestellt werden.

Beispiel 28

Z-3-(4-Carboxymethylphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung als Kristalle vom Schmpf. 192-194°C aus 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid und (4-Bromphenyl)-essigsäure.

Beispiel 29

Z-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-formylphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung aus 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid und 4-Brombenzaldehyd.

Beispiel 30

Z-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung aus 3,4-Dimethoxy-zimtsäuremorpholid und 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxolan.

Beispiel 31

E-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung aus 4-(4-n-Propyl-1,3-dioxolan-2-yl)-zimtsäuremorpholid und 4-Bromveratrol

Beispiel 32

Z-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(4-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung aus 2-(4-Bromphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan und 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid

Beispiel 33

E-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(1,3-dithian-2-yl)-phenyl]-acrylsäure-morpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung aus 4-(1,3-dithioxan-2-yl)-zimtsäuremorpholid und 4-Bromveratrol

Beispiel 34

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(1,2-dichlorvinyloxy)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

5,5 g 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-acrylsäuremorpholid werden in 40 ml einer äquivalenten Natriumalkoholatlösung gelöst, auf Rückstand eingedampft und der Rückstand in 40 ml. Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 60°C 2,2 g Trichloräthylen in 5 ml Dimethylformamid zugetropft. Die Mischung wird 6 Stunden bei 80°C gerührt. Im Vakuum wird auf Rückstand eingedampft. Der Rückstand wird in Toluol/Wasser aufgenommen und geschüttelt. Nach Trocknen der Toluolphase und Eindampfen werden 5,2 g der Titelverbindung erhalten. Rf-Wert 0,72 (Toluol/Aceton 3:7).

Beispiel 35

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-acrylsäuremorpholid

10,3 g Natriumhydrid mit 20 % Paraffinöl (0,343 Mol) werden in 350 ml Tetrahydrofuran unter Röhren suspendiert, 75 g Diethylphosphonoessigsäure-morpholid (0,283 Mol) werden unter Kühlung mit Eis während 20 Minuten zugetropft (Innentemperatur 25°C). Man lässt eine Stunde nachreagieren, wobei eine klare Lösung entsteht. Zu dieser Lösung gibt man 70 g (0,244 Mol) 3,4-Dimethoxy-4'-nitrobenzophenon auf einmal zu und röhrt 2 Stunden bei Rückflußtemperatur. Die Lösung wird dann am Rotationsverdampfer bei 60°C im Vakuum eingedampft; der Rückstand in Methylchlorid/Wasser gelöst. Die organische

Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bei 60°C auf Rückstand eingeengt. Dieser Rückstand wird mit 300 ml heißem Methanol verrieben. Man erhält 70,4 g der Titelverbindung als schwach beiges Pulver (73 % der Theorie), Fp. 149-163°C.

Beispiel 36

10 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid

15 155 g Eisenpulver (2,77 Mol) werden in 700 ml Wasser mit 4 ml Eisessig versetzt. Die Mischung wird unter Röhren auf 75°C erhitzt, 70 g 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-acrylsäuremorpholid (0,18 Mol) werden innerhalb von 10 Minuten portionsweise zugegeben. Man röhrt 75 Minuten auf dem Dampfbad (Innentemperatur 90°C) und lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Absaugen wird der Rückstand mit 500 ml Tetrahydrofuran ausgekocht, erneut abgesaugt und das Filtrat im Vakuum bei 20 60°C eingeengt. Der Rückstand wird mit 100 ml Methanol kalt digeriert, dann trockengesaugt. Man erhält 49 g Reinsubstanz (weitere 8 g aus der Mutterlauge). Die Titelverbindung (57 g schwach gelbes Pulver, 87 % der Theorie) zeigt den Fp. 25 169-176°C.

Beispiel 37

35 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

40 56 g (0,152 Mol) der gemäß dem vorhergehenden Beispiel erhältlichen Aminoverbindung werden in 60 ml halbkonzentrierter Salzsäure unter Röhren heiß gelöst und dann auf -5°C abgekühlt. Im Verlauf von 25 Minuten wird eine Lösung von 11 g Natriumnitrit in 50 ml Wasser zugetropft. Man röhrt weitere 20 Minuten bei 0°C und erwärmt dann im 45 Verlauf einer Stunde langsam auf 90°C. Bei dieser Temperatur röhrt man noch 1,5 Stunden. Die wässrige Phase wird abdekantiert, der Rückstand in heißer verdünnter Natronlauge gelöst, mit Aktivkohle versetzt und heiß filtriert. Die abgekühlte Lösung wird unter Eiskühlung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, einige Zeit gerührt und der Niederschlag abgesaugt. Man erhält 28 g beiges Pulver (53 % der Theorie), Fp. 105-120°C, Rf = 0,54 (Toluol/Aceton 1:1).

Beispiel 38

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2-yloxy)-phenyl]-acrylsäure-morpholid

Zu einer Lösung von 1,9 g (0,01 Mol) Cyanurchlorid in 12 ml Chloroform tropft man bei Raumtemperatur eine Phenolatlösung, hergestellt aus 4,1 g des nach dem vorhergehenden Beispiel erhaltenen Phenols (0,011 Mol), 0,5 g 85 proz. Natriumhydroxid und 5 ml Wasser. Man röhrt 1,5 Stunden bei 50°C, verdünnt mit 50 ml Chloroform, trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit kalter verdünnter Natronlauge und mit Kochsalzlösung, trocknet mit Natriumsulfat und engt im Vakuum bei 60°C ein. Das Rohprodukt (6,5 g) wird über eine Kieselgel-Säule gereinigt (Toluol/Aceton 1:1). Man erhält die Titelverbindung mit einer Ausbeute von 3,1 g (60 % der Theorie), Fp. 90-100°C, Rf = 0,60 (Toluol/Aceton 1:1).

Beispiel 39

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(2-styryl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

13 g 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-bromphenyl)acrylsäuremorpholid (0,03 Mol) werden in 60 ml Dimethylformamid/Triethylamin 1:1 gelöst, mit 4,2 g Styrol (0,04 Mol) sowie mit 68 mg Palladium (II)-acetat (0,3 mMol) und 183 mg Tri-(o-tolyl)-phosphin (0,6 mMol) versetzt und 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 100 ml Toluol versetzt, abgesaugt und die Lösung mit Wasser, verdünnter Salzsäure, nochmals mit Wasser und schließlich gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt bei 60°C im Vakuum ein. Das Rohprodukt (15 g) wird chromatographisch gereinigt (Kieselgelsäule, Elutionsmittel Toluol/Aceton 1:1). Durch Einengen der Lösung im Vakuum bei 60°C erhält man 10,8 g eines orange gefärbten Öls, 79 % der Theorie.

Rf = 0,31 (Toluol/Aceton 7:3).

Beispiel 40

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(1-carboxy-1-styryl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

4,3 g 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-bromphenyl)acrylsäuremorpholid (0,01 Mol) und 1,95 g Zimtsäure (0,013 Mol) werden in 20 ml Triethylamin und 10 ml Dimethylformamid gelöst, mit 23 mg Palladium-(II)acetat (0,1 mMol) sowie 61 mg Tri-(o-tolyl)-phosphin (0,2 mMol) versetzt und 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen werden die Lösungsmittel im Vakuum bei 60°C entfernt. Der Rückstand wird in 200 ml Ethylacetat gelöst, mit 2N Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingedampft, der Rückstand über eine Kieselgelsäule, Aceton/Ethanol 1:1 chromatographisch gereinigt. Aus der Lösung erhält man 1,8 g (36 % der Theorie) einer erstarrenden Verbindung. Rf = 0,23 (Toluol/Aceton 7:3).

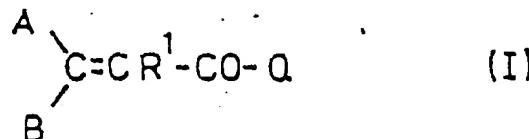
Beispiel 41

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(1-styryl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

4,6 g der nach Beispiel 40 erhaltenen Carbonsäure (0,2 mMol) werden zur Decarboxylierung in einer Mischung aus 30 ml Dioxan und 30 ml konz. Salzsäure 5 Stunden unter Rückfluß geröhrt. Die Lösung wird im Vakuum bei 60°C eingeengt, in Toluol aufgenommen und die Lösung zur Trockne eingeengt. Man reinigt chromatographisch über eine Kieselgelsäule mit Toluol/Aceton 7:3. Aus der Lösung erhält man ein Öl, das langsam kristallisiert. Ausbeute 3,3 g (79 % der Theorie), Fp. 115-124°C (aus Diisopropylether, Rf = 0,45 - (Toluol/Aceton 7:3).

Nach den erfindungsgemäßen Verfahren können die in nachstehender Tabelle angegebenen Verbindungen der Formel

50



synthetisiert werden.

Die als Öle oder Harze anfallenden Verbindungen der Formel I werden durch den Rf-Wert charakterisiert. Der Rf-Wert wird dünn-schichtchromatographisch an Kieselgelplatten mit folgenden Laufmittelgemischen bestimmt:

1) Toluol/Aceton 7:3

2) Toluol/Aceton 3:7

5 3) Essigester

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

T A B E L L E 1

No.	R ¹	A	B	Q	Physik. Daten
1	H	3-CH ₃ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄		Rf: 0,54 1)
2	H	C ₆ H ₅	3-CH ₃ -4-(C ₂ H ₅ O-CO-CH(CH ₃)-O)-C ₆ H ₃		Rf: 0,52 1)
3	H	C ₆ H ₅	3-CH ₃ -4-(C ₂ H ₅ O-CO-CH ₂ -O)-C ₆ H ₃		Rf: 0,48 1)
4	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(n-C ₆ H ₁₃)-C ₆ H ₄		Rf: 0,45 1)
5	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(n-C ₅ H ₁₁)-C ₆ H ₄		
6	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(n-C ₁₂ H ₂₅)-C ₆ H ₄		Rf: 0,48 1)
7	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄		Rf: 0,36 1)
8	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-((EtO) ₂ POCH ₂)-C ₆ H ₃		Rf: 0,11 1)
9	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(NC-CH ₂)-C ₆ H ₃		Rf: 0,42 1)
10	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(Imidazol-1-yl-methyl)-C ₆ H ₃		Rf: 0,13 2)
11	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(1,2,4-Triazol-1-yl-methyl)-C ₆ H ₃		
12	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-CH ₃ SCH ₂ -C ₆ H ₃		Fp: 105-120°

No.	R ¹	A	B	C	Physik. Daten
13	H	C ₆ H ₅	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄		
14	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄		Rf: 0,06 3)
15	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-[C(CH ₃) ₂ NCH ₂]7-C ₆ H ₃		Fp: 125-125°
16	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(C ₆ H ₅ -O-CH ₂)-C ₆ H ₃		Rf: 0,53 1)
17	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-[C(CH ₃) ₂ NSO ₂]7-C ₆ H ₄		Rf: 0,26 1)
18	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(1,2,4-Triazol-1-yl)-C ₆ H ₄		Fp: 145-146°
19	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-Cl-C ₆ H ₄ -SO ₂)-C ₆ H ₄		Fp: 175-175°
20	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-Cl-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄		Rf: 0,35 1)
21	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(C ₆ H ₅ -O-CH ₂)-C ₆ H ₄		Rf: 0,42 1)
22	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(C ₆ H ₅ -CH ₂ -O)-C ₆ H ₄		4-Morpho Rf: 0,42 1) linyl
23	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -O)-C ₆ H ₄		4-Morpho Rf: 0,45 1) linyl
24	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(C ₆ H ₅ -NH-CO-NH)-C ₆ H ₄		4-Morpho Fp: 215-220° linyl
25	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄		4-Morpho Fp: 65-67° linyl

No.	R ¹	A	B	Q	Physik. Daten
26	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(HOCH ₂ CH ₂ NHCO)-C ₆ H ₄	4-Morpho Rf: 0,15 1)	liny ₁
27	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-H ₂ NCH ₂ -C ₆ H ₃	4-Morpho Rf: 0,06 2)	liny ₁
28	H	3,4-(CH ₂ O) ₂ -C ₆ H ₃	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-6-yl	4-Morpho Rf: 0,41 1)	liny ₁
29	H	3,4-(CH ₂ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Pyrazol-1-yl-C ₆ H ₄	4-Morpho Rf: 0,28 1)	liny ₁
30	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(Morpholin-4-yl-methyl)-C ₆ H ₃	4-Morpho Rf: 0,14 1)	liny ₁
31	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(2,6-dimethyl-morpholin-4-yl-methyl)-C ₆ H ₃	4-Morpho Rf: 0,28 1)	liny ₁
32	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	Indan-5-yl	4-Morpho Rf: 0,40 1)	liny ₁
33	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(Morpholin-4-yl)-C ₆ H ₄	4-Morpho Rf: 0,25 1)	liny ₁
34	H	4-Cl-C ₆ H ₄	4-(CH ₃ SO ₂ -O)-C ₆ H ₄	4-Morpho Rf: 0,35 1)	liny ₁
35	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(4-Cl-C ₆ H ₄ -S-CH ₂)C ₆ H ₃	4-Morpho Rf: 0,56 1)	liny ₁
36	H	C ₆ H ₅	3-CH ₃ -4-((CH ₃) ₃ SICH ₂ O)-C ₆ H ₃	4-Morpho Rf: 0,59 1)	liny ₁
37	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄	4-Morpho Rf: 0,39 3)	liny ₁

No.	R ¹	A	B	Q	Physik. Daten
38	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	Dibenzofuran-2-yl	4-Morpho-1-nyl	
39	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	Fluoren-2-yl	4-Morpho-1-nyl	
40	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-(n-C ₄ H ₉)-C ₆ H ₄	4-Morpho-1-nyl	
41	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-(sek-C ₄ H ₉)-C ₆ H ₄	4-Morpho-1-nyl	
42	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-(iso-C ₄ H ₉)-C ₆ H ₄	4-Morpho-1-nyl	
43	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	4-Morpho-1-nyl	
44	H	3-Cl-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	3-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄	Morpho-4-yl	
45	H	3-CH ₃ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(2-Cl-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	N(CH ₃) ₂	
46	H	3-CH ₃ O-4-CH ₃ -C ₆ H ₃	4-(2-C ₂ H ₅ O ₂ C-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpho-4-yl	
47	H	3-C ₂ H ₅ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(3-Cl-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
48	H	3-Br-4-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
49	H	3-Br-4-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	

No.	R ¹	A	B	Q Physik. Daten	
				Q	Physik. Daten
50	H	3,5-Cl ₂ -4-NH ₂ C ₆ H ₂	4-(2-CH ₃ O-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄		Morpholin-4-yl
51	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂ -4-CH ₃ OC ₆ H ₂	4-(4-Br-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄		Morpholin-4-yl
52	H	3-Br-4-CH ₃ OC ₆ H ₃	3-Cl-4-(3-CH ₃ C ₆ H ₄ S)C ₆ H ₃		Morpholin-4-yl
53	H	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄		Morpholin-4-yl
54	H	3-NH ₂ -4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-(4-F-C ₆ H ₅ O)-C ₆ H ₄		Morpholin-4-yl
55	H	3-NH ₂ -4-CH ₃ -C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ S-C ₆ H ₄		Morpholin-4-yl
56	Br	3-CH ₃ -4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₃	4-(4-NH ₂ -C ₆ H ₄)C ₆ H ₄		Morpholin-4-yl
57	H	3-Cl-4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-(4-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄)C ₆ H ₄		Morpholin-4-yl
58	H	3-CH ₃ -4-CH ₃ OC ₆ H ₅	4-(4-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄		Morpholin-4-yl
59	H	3-CH ₃ O-4-CH ₃ C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄		Morpholin-4-yl
60	H	3-Br-4-NHCH ₃ C ₆ H ₃	4-(2-Cl-C ₆ H ₄ S)C ₆ H ₄		Morpholin-4-yl

a) Physikal. Daten

No.	R ¹	A	B	
61	H	3,5-Cl ₂ -4-NH ₂ -C ₆ H ₂	4-(3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
62	H	3-C ₂ H ₅ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(2-Cl-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
63	H	3-Cl-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
64	H	3-CH ₃ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(3-Cl-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
65	H	3-Br-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
66	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-CH ₃ OOC-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
67	H	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-C ₂ H ₅ O-CO-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
68	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(1-Pyrrolyl)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
69	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-Cl-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
70	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(2,5-Dioxopyrrol-1-yl)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
71	H	3-C ₂ H ₅ O-4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-(2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ S)-C ₆ H ₄	N(CH ₃)C ₂ H ₅
72	CH ₃	3-Cl-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(4-Br-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	N(CH ₃)C ₃ H ₇

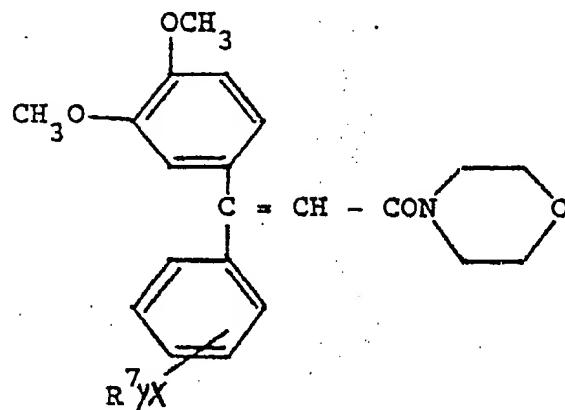
No. R¹ A B Q Physik. Daten

73	H	3-Br-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ C ₆ H ₄	2-Methyl-morpholin-4-yl
74	CN	3-CH ₃ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	1-Naphthoxy-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
75	H	3-CH ₃ O-4-CH ₃ C ₆ H ₃	2-Naphthoxy-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
76	H	3,5-Cl ₂ -4-NH ₂ -C ₆ H ₂	4-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -S)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
77	Cl	3-C ₂ H ₅ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ NH-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
78	Br	3-C ₃ H ₇ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(1-Naphthylthio)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
79	H	3-Br-4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₃	4-(4-ClC ₆ H ₄ CH ₂ O)-C ₆ H ₄	N(CH ₂ CH ₃) ₂
80	H	3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	4-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄ CH ₂ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
81	H	3-NH ₂ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
82	H	3-NHCOCH ₃ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ -CH ₂ S-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl
83	H	3-NHCOCH ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃	4-(4-Cl-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl

No.	R ¹	A	B	Q Physik. Daten	
				Q	Physik. Daten
84	H	3,5-(CH ₃) ₂ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	3-Cl-4-(2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ O)-C ₆ H ₃	Morpholin-4-yl	
85	H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-(C ₆ H ₅ CH ₂)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
86	H	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	4-C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
87	CH ₃	3-C ₂ H ₅ O-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(4-CN-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	N(CH ₃)(C ₆ H ₉)	
88	H	3-Br-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(3-NO ₂ -C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	

T A B E L L E II

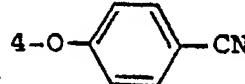
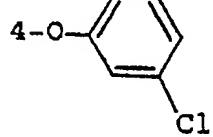
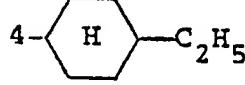
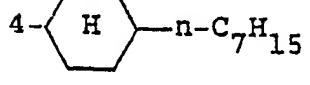
Verbindungen der Formel



Nr.	-XYR ⁷	physik. Daten
1	4-n-OC ₄ H ₉	Rf = 0,39 ¹⁾
2	4-n-C ₃ H ₇	Rf = 0,47 ¹⁾
3	3-O-	Rf = 0,43 ¹⁾
4	4-n-C ₅ H ₁₁	Rf = 0,22 ¹⁾
5	4 - N	Rf = 0,21 ¹⁾
6	4-O-	Rf = 0,38 ¹⁾
7	4-O-	Rf = 0,41 ¹⁾

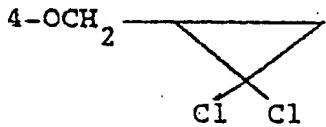
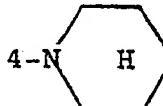
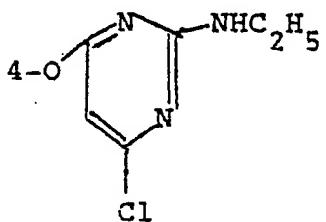
Nr. -XYR⁷

physik. Daten

8	4-OCH ₂ -CH=CH ₂	Rf = 0,69 2)
9	4-OCCl=CHCl	Rf = 0,72 2)
10	4-OCH ₂ -C≡CH	Rf = 0,65 2)
11	4-(CH ₂) ₃ -OCH ₃	Rf = 0,35 1)
12	4-O-  CN	Rf = 0,34 1)
13	4-O-  Cl	Rf = 0,40 1)
14	4-OSO ₂ N(CH ₃) ₂	Rf = 0,68 2)
15	4-OCOC(CH ₃) ₃	Rf = 0,72 2)
16	4-O(CH ₂) ₃ -OH	Rf = 0,51 2)
17	4-OCF ₂ H	Rf = 0,38 1)
18	4-NH-CO-(CH ₂) ₃ -C ₆ H ₅	Rf = 0,38 (in Methylenechlorid/ Acetonitril 1:1)
19	4-OCH ₂ CF ₃	Rf = 0,38 1)
20	4-  C ₂ H ₅	Rf = 0,52 1)
21	4-  n-C ₇ H ₁₅	Rf = 0,55 1)

Nr. -XYR⁷

physik. Daten

22		Rf = 0,47 (Toluol/Aceton 1:1)
23	4-COCH ₃	Rf = 0,31 ¹⁾
24		Rf = 0,37 ¹⁾
25	2-CO-C ₆ H ₅	Rf = 0,43 ¹⁾
26		Rf = 0,40 ¹⁾
27	3-CN	Rf = 0,40 ¹⁾
28	4-SO ₂ NH-C ₆ H ₅	Rf = 0,29 ¹⁾
29	4-CH ₂ -COOH	Fp. 192-194°C
30	4-CN	Rf = 0,32 ¹⁾
31	4-n-C ₆ H ₁₃	Rf = 0,55 ¹⁾
32	4-n-C ₇ H ₁₅	Rf = 0,58 ¹⁾
33	3-C ₆ H ₅	Rf = 0,42 ¹⁾
34	4-OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	Rf = 0,35 ¹⁾

Nr. -XYR⁷

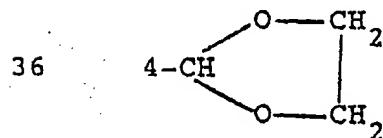
physik. Daten

35 4-CH=CH-COOH

Rf = 0,48

(Toluol/Ethanol

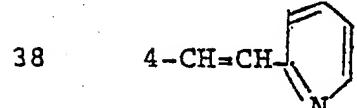
80 : 20)



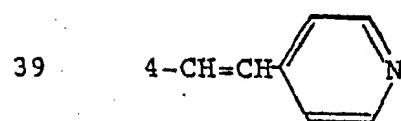
Rf = 0,23 1)

37 4-CH=CH-C₆H₅

Rf = 0,31 1)

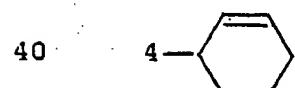


Rf = 0,33 1)

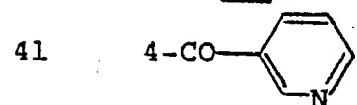


Rf = 0,33

(Toluol/Aceton 1:1)



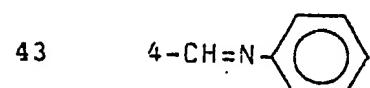
Rf = 0,38 1)



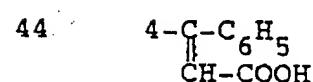
Rf = 0,16 1)

42 4-CH₂OH

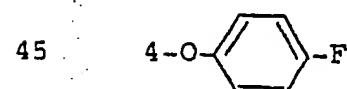
Rf = 0,21 1)



Rf = 0,31 1)



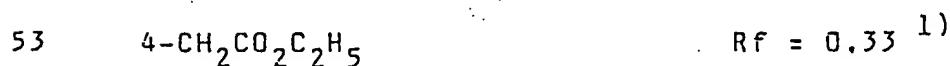
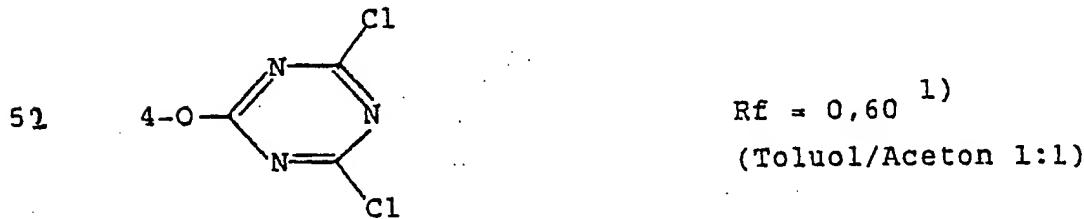
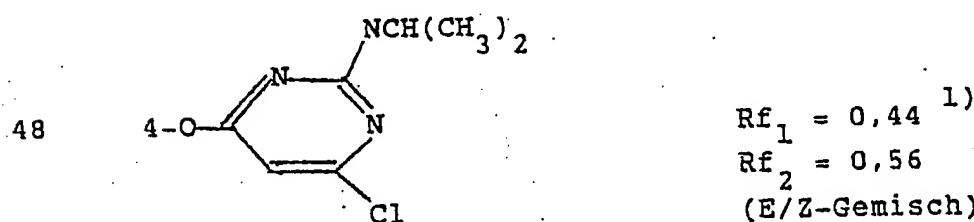
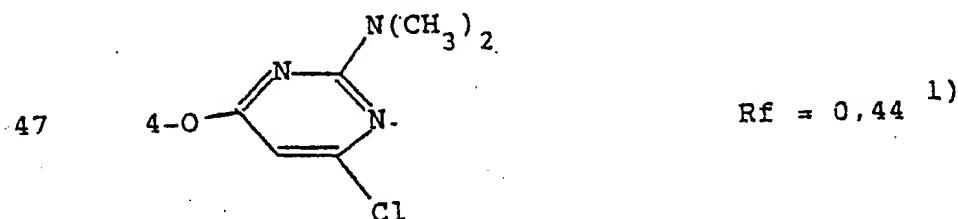
Rf = 0,23 1)



Rf = 0,36 1)

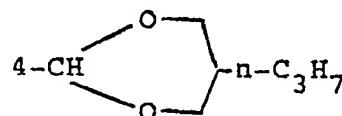
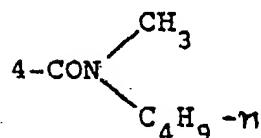
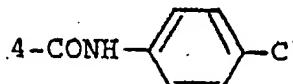
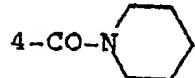
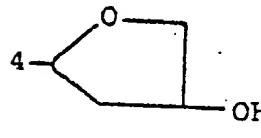
Nr. -XYR⁷

physik. Daten



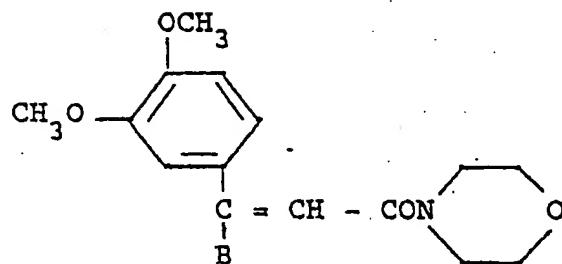
Nr. -XYR⁷

physik. Daten

54 4-CH=CH-CO₂C₂H₅ Rf = 0,37 ¹⁾55  Rf = 0,40 ¹⁾56 4-NHCONHCH₃ Rf = 0,20
(Toluol/Aceton 1:1)57  Rf = 0,51 ²⁾58 4-CO₂-n-C₄H₉ Rf = 0,68 ²⁾59 4-CONH--Cl Fp. 228-230°C60 4-CO-N Rf = 0,23 ¹⁾61 4-CH=CH-n-C₃H₇ Rf = 0,67
(Toluol/Aceton 1:1)62 4-CH=CH-CN Rf = 0,39 ¹⁾63  Rf₁ = 0,33
Rf₂ = 0,39
(Toluol/Aceton 1:1)64 4-O-CF₂CHClF Rf = 0,46 ¹⁾65 -CHOH-C₆H₅ Rf = 0,34 ¹⁾

T A B E L L E III

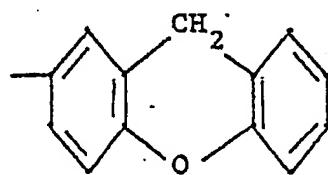
Verbindungen der Formel



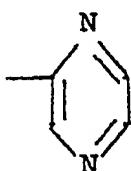
Nr. B

physik. Daten

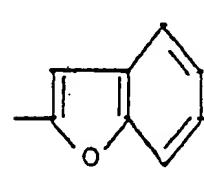
1

 $\text{Rf} = 0,43 <$

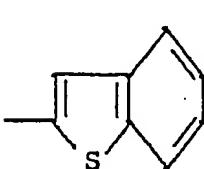
2

 $\text{Rf} = 0,50$
(Toluol/Ethanol 8:2)

3

Fp. 147°C

4

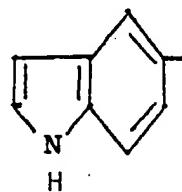
Fp. 150°C

Nr.

B

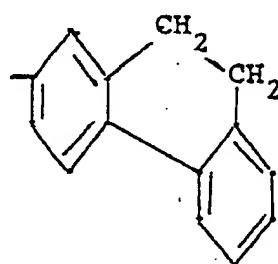
physik.Daten

5



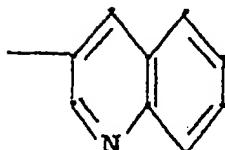
$$R_f = 0.32$$

6



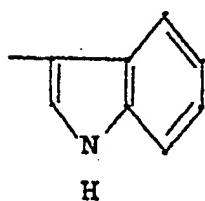
$$R_f = 0,37 \text{ } l)$$

7



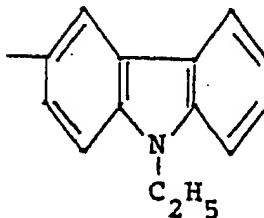
$$R_f = 0.18 \quad 1)$$

8



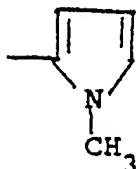
$$R_f = 0,30 \quad 1)$$

9



$$R_f = 0.43 \text{ } l)$$

· 10

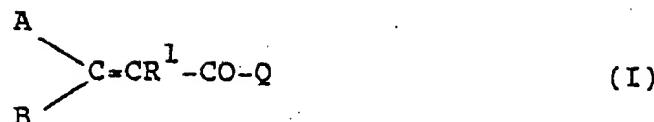


$$R_f = 0,36 \text{ } l)$$

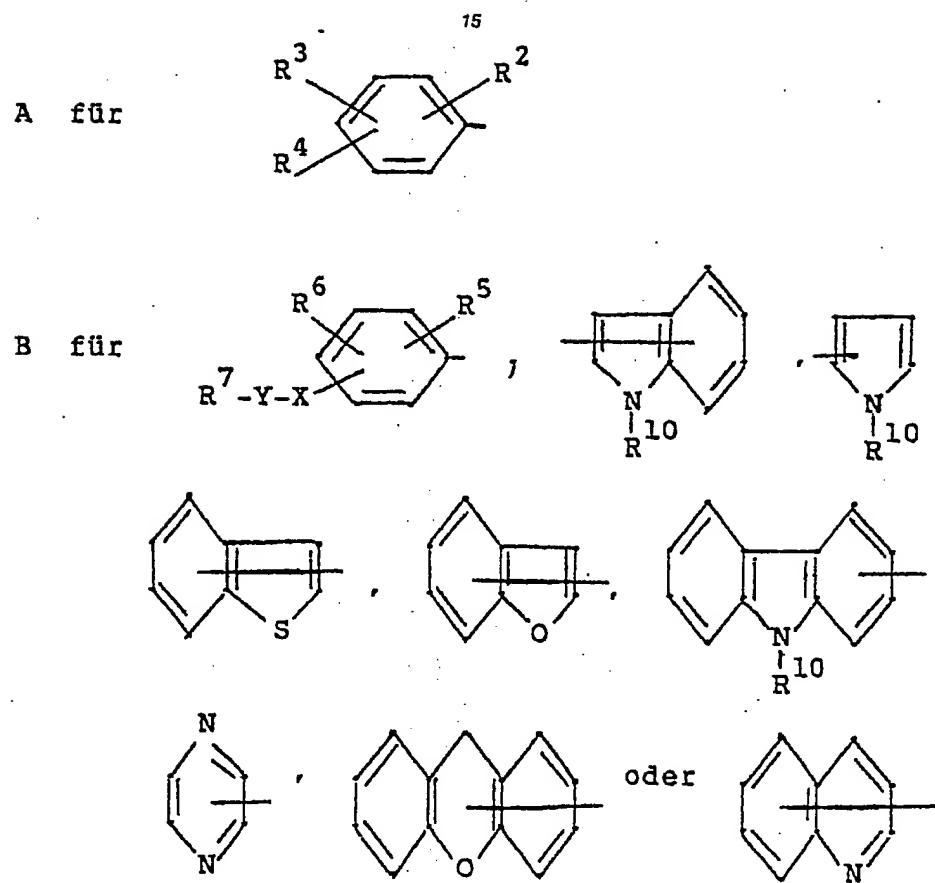
1. Verbindungen der Formel

Ansprüche

5



in der

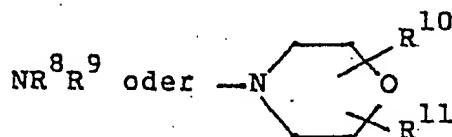


R¹ für Wasserstoff; Halogen, Cyano oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl steht,

45

Q für

50



steht.

R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶, die gleich oder verschieden sein können für Wasserstoff; Halogen, Nitro; Cyano; Carboxy; Hydroxy; C₁-C₄-Alkoxy carbonyl; CONR¹⁰R¹¹; NR¹⁰R¹¹; NR¹⁰-CO-R¹¹;

oder für die folgenden gegebenenfalls substituierten Reste:

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-S(O)p (mit p = 0, 1, 2), C₁-C₄-Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenyl-S(O)p (mit p = 0, 1, 2) stehen,

R⁸ und R⁹, die gleich oder verschieden sein können für Wasserstoff;

die folgenden gegebenenfalls substituierten Reste:

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkinyl oder Alkoxyalkyl stehen,

R¹⁰ und R¹¹, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, Benzyl, Phenyl oder C₁-C₄-Alkyl, als Substituenten in Hetaryl oder Hetaryloxy auch für Halogen, Amino oder Mono-oder Diniaderalkylamino stehen, oder gemeinsam für -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃-,

X -Y für eine Einfachbindung:

-O-; -S(O)p-(mit p = 0, 1, 2); -CONR¹⁰-; -NR¹⁰CO-; NR¹⁰CONR¹¹-; -N=N-; -CHR¹⁰-S(O)p-; -CHR¹⁰O- (mit p = 0, 1, 2); -SO₂NR¹⁰-; -N=CH-; -C_nH_{2n}- (mit n = 1 bis 10); -CH=CH-; -NR¹⁰CSNR¹¹-; -NR¹⁰-; -R¹⁰N-CHR¹¹-; -CHR¹⁰NR¹¹-; -O-CHR¹⁰-; -S(O)p-C_nH_{2n}- (mit p = 0, 1, 2); -NR¹⁰SO₂- oder -OSO₂-; -O,

SO-; -O₂S-NR¹⁰-; -C=C-; -S-S-; -CHOH-; -CO-;

5 >C=CH₂; >C=CH-COOH; -NH-NH-; -N(O)=N-; -CH=CH-; -N=CH-; -N(R¹⁰)-N=CH-; -N(R¹⁰)-NH-CO-; -NH-CH=CH-; >CH-C₆H₅; -COCH₂O-; -CO-CH₂S-; COCH₂NR¹⁰-; -OCH₂CO-; -SCH₂CO-; -CH=N-; -NR¹⁰CH₂CO-; -CH=NO; -CH₂O-CNR¹⁰-; -CH₂O-CO-; -S-CH₂-; -CH₂CO-; -CO-O-; -O-CO-; -CO-S- oder -S-CO- steht;

10 R⁷ für Wasserstoff; NR¹⁰R¹¹; PO(OR¹⁰)(OR¹¹); (CH₂)_qCO-O-R¹⁰ (mit q = 0, 1, 2, 3); Cyano; CONR¹⁰R¹¹; SO₂NR¹⁰R¹¹;

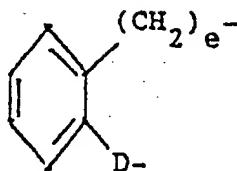
15 Tri-Niaderalkyl-silyl; bis zu zweifach durch R¹⁰ und R¹¹ substituiertes Hetaryl oder Hetaryloxy; [(1-Formylamino-2,2,2-trichlor)ethyl]amino; 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(morpholin-4-yl)-prop-1-en-3-on;

20 die folgenden gegebenenfalls substituierten Reste:

Phenyl, Alkyl mit bis zu 12 C-Atomen gegebenenfalls auch durch Sauerstoff und/oder Schwefelatome unterbrochen, Cycloalkyl, gegebenenfalls auch durch Sauerstoff und/oder Schwefelatome und/oder Stickstoff unterbrochen, phenylsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkinyl, C₁-C₄-Cycloalkenyl oder Naphthyl steht,

25 30 35 wenn X -Y für eine Einfachbindung steht, können R⁷ und R⁸ außerdem gemeinsam für eine vicinale gegebenenfalls mehrfach substituierte Brücke der Formel

-(CH₂)_n-E-(mit n = 2, 3), -(CH=CH)-D oder



(mit e = 0 oder 1)

stehen;

wobei

E für CH₂; O; S oder NR¹⁰

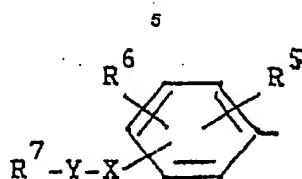
D für CH₂; O; S; NR¹⁰; -CH₂-CH₂- oder -CH=CH- steht, und gegebenenfalls ihre Salze.

50 55 2. Verbindungen der Formel I, worin A für 3,4-Dimethoxyphenyl, 3-Ethoxy-4-methoxyphenyl, 3-Chlor-4-methoxyphenyl, 3-Methyl-4-methoxyphenyl, 3-Brom-4-methoxyphenyl, 3-Ethyl-4-methoxyphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dichlor-4-Aminophenyl steht und B, Q und R¹ die obige Bedeutung haben.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, worin R¹ Wasserstoff bedeutet.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, 2 oder 3, worin Q für NR^aR^b , worin R^a und R^b C_1-C_6 -Alkyl ist, oder für die Morpholinogruppe steht.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, worin B für



steht, worin -X-Y-eine Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, $-CH_2O$, $-OCH_2$ oder $-N=N$ -bedeutet.

6. Verbindungen nach Anspruch 5, worin R^a und R^b Wasserstoff bedeuten, -X-Y-eine Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel oder $-N=N$ -darstellt und R^1 für ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder NR^{10} ein-oder mehrfach unterbrochenes gegebenenfalls hydroxy-oder C_1-C_6 -alkylsubstituiertes C_1-C_6 -Cycloalkyl oder bis zu zweifach durch R^{10} und R^{11} substituiertes Hetaryl steht.

7. 3-[4-(4-Chlorphenoxy)-phenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid.

8. 3-(4-n-Butylphenyl)-phenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid.

9. 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid.

10. 3-[4-(4-Chlorphenyl)-phenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäure-methyl-ethylamid.

11. 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäure-methyl-ethylamid.

12. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung nach Anspruch 1 bis 11 neben üblichen Hilfs-und/oder Trägerstoffen und gegebenenfalls einem oder mehreren zusätzlichen Wirkstoffen.

13. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11 gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren weiteren fungiziden Wirkstoffen zur Bekämpfung phytopathogener Pilze, insbesondere des falschen Mehltaus.

14. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1 bis 11 nach an sich bekannten Methoden, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Acrylsäure der Formel



worin A, B und R^1 die obige Bedeutung haben, oder ein reaktionsfähiges Derivat, das gegebenenfalls in situ hergestellt wird, mit einem Amin der Formel

40 worin Q die obige Bedeutung hat, umsetzt oder daß man

b) ein Keton der Formel

HQ III

45

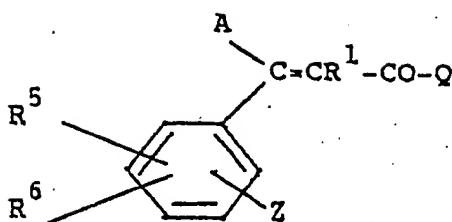


worin A und B die obige Bedeutung haben, mit einem Phosphonessigsäurederivat der Formel

55 worin Q und R^1 die obige Bedeutung haben und R^1 für eine niedere Alkylgruppe steht, umsetzt oder daß man

$(R^1O)_2P(O)-CHR^1-COO$ (V),

c) in einem Acrylsäureamid der Formel



XI)

worin A, Q, R¹, R⁵ und R⁶ die obige Bedeutung haben und Z für Wasserstoff oder für einen Substituenten steht, der durch den Rest -XY-R' ersetzt oder in diesen Rest umgewandelt werden kann, eine solche Substitution oder Umwandlung vornimmt.

oder daß man

d) durch die Heck-Reaktion von Verbindungen der Formel

B-CH=CH-COQ (XIVa)

oder

A-CH=CH-COQ (XIVb),

worin A, B und Q die obige Bedeutung haben,

jedoch nicht durch Brom oder Jod substituiert sind, mit Verbindungen der Formel

15 A-Hal (XVa)

oder

20 B-Hal (XVb),

worin Hal Brom oder Jod bedeutet und A und B die obige Bedeutung haben, jedoch keine zusätzlichen Brom- oder Jodatome enthalten, in Gegenwart von Palladium(0) den Rest A oder B einführt

25

und daß man (a) bis (d) erhaltene Verbindungen gegebenenfalls einer Isomerentrennung unterwirft und/oder solche erhaltene Verbindungen, die zur Salzbildung befähigt sind, gegebenenfalls in die Salze überführt.

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86113835.2			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)			
X	DE - A1 - 3 306 996 (CELAMERCK) * Ansprüche; Tabelle auf Seiten 28-30 *	1-5, 12-14	C 07 D 295/18 C 07 D 317/30 C 07 D 319/06 C 07 D 265/30 C 07 D 249/08 C 07 D 231/12 C 07 D 233/61 C 07 D 207/337 C 07 D 339/08 C 07 F 9/145 C 07 F 7/18 C 07 F 9/09 A 01 N 37/18 A 01 N 43/40 A 01 N 43/48 A 01 N 43/64 A 01 N 57/09 A 01 N 55/00			
A	DE - A1 - 3 308 045 (CELAMERCK) * Ansprüche *	1,12- 14	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int Cl. 4): C 07 D 295/18 C 07 D 209/00 C 07 D 317/00 C 07 D 319/00 C 07 D 265/00 C 07 D 307/00 C 07 D 333/00 C 07 D 215/00 C 07 C 103/00			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenort WIEN</td> <td>Abschlußdatum der Recherche 13-01-1987</td> <td>Prüfer KÖRBER</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 13-01-1987	Prüfer KÖRBER
Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 13-01-1987	Prüfer KÖRBER				